

**MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2014/2015**

**Avaliação do processo anaeróbio de tratamento do  
efluente industrial existente na fábrica de conservas de  
peixe A Poveira e elaboração de recomendações de  
melhoramento**

**Miguel Fernandes Moreira**

Dissertação submetida para obtenção do grau de

**MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE**

**Presidente do Júri:** Manuel Fernando Ribeiro Pereira  
(Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da  
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

---

**Orientador académico:** Cheng Chia Yau  
(Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Engenharia Civil da  
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

**Supervisor na empresa:** Tânia Filipa Mallard Silva Alves  
(Engenheira Responsável pela Área de Ambiente da  
Fábrica de Conservas “A Poveira”)

*(Janeiro de 2015)*



## **Agradecimentos**

Quero deixar o meu agradecimento ao Professor Doutor Cheng e à Engenheira Tânia, pela orientação, sugestões e apoio prestado durante a realização deste trabalho. O vosso contributo foi indispensável no esclarecimento de dúvidas e para a minha evolução.

À “A Poveira” e seus colaboradores pela oportunidade concedida e pelo auxílio demonstrado ao longo deste projeto.

À família pelo apoio incondicional ao longo da minha vida e especialmente durante a realização deste trabalho.

Aos amigos que me acompanharam e aconselharam neste e noutros momentos em que deles precisei.

A todos, o meu sincero obrigado.



## Resumo

A importância do tratamento anaeróbico de efluentes industriais é já reconhecida a nível mundial e a rentabilização deste processo, através da utilização de biogás é algo que tem sido explorado e continuará a ser no futuro. Aliado a esta situação, surgem os desafios impostos no tratamento de efluentes com elevadas concentrações de lípidos.

Este estudo teve como objetivo principal a avaliação do processo anaeróbico de tratamento do efluente industrial da fábrica de conservas de peixe "A Poveira" e elaboração de recomendações de melhoramento. Para tal, analisou-se um conjunto de parâmetros e foram propostas algumas melhorias. O tratamento anaeróbico é desempenhado pelo IASB (*Inverted Anaerobic Sludge Blanket*), um reator desenvolvido com o objetivo de tratar de forma direta efluentes com elevados teores de óleos e gorduras.

O sistema de tratamento está dividido em três fases, sendo elas a equalização, o tratamento anaeróbico e aproveitamento de biogás. O reator durante o período de monitorização operou a uma temperatura entre 18,4 °C e 25,5 °C, com cargas orgânicas entre 1,7 e 4,7 kg CQO/(m<sup>3</sup>·d). Verificou-se um excesso de caudais de descarga, face ao caudal de projeto de 40 m<sup>3</sup>/d, o que pode ter afetado a estabilidade do processo. O tempo de retenção hidráulico (TRH) variou entre 1,28 e 3 d. A remoção de CQO atingiu um máximo de 63%, contudo durante grande parte do período de monitorização verificaram-se fenómenos de *washout* que contribuíram para valores de remoção de CQO insatisfatórios. Por outro lado, a concentração de sólidos suspensos sofreu uma diminuição assinalável, descendo de valores acima de 8000 mg/L para menos de 1000 mg/L.

Consequentemente, fez-se a descrição de problemas operacionais ao longo da ETARI, verificando-se várias situações relacionadas com os elevados teores de óleos e gordura.

Finalmente, foram sugeridas algumas recomendações, que possam melhorar a eficiência do processo e evitar alguns problemas, com especial incidência na colocação de mecanismos de pré-tratamento, como um tamisador e uma unidade de flotação.

### Palavras Chave:

Efluentes industriais, Tratamento anaeróbico, AGCL, reator IASB



## Abstract

The importance of anaerobic treatment of industrial effluents has been recognized worldwide and the profitability of this process, through the use of biogas is something that has been explored and will continue to be in the future. Moreover, there are challenges in the treatment of effluents with high lipid concentrations.

The main goal of this study was the evaluation of the anaerobic treatment process of industrial effluent of the fish cannery "A Poveira" as well giving recommendations for improvement. For this, a set of parameters was analyzed and some improvements were proposed. Anaerobic treatment is performed by the IASB (Inverted Anaerobic Sludge Blanket), a reactor developed in order to deal directly with effluents containing high amounts of oils and fats.

The treatment system is divided into three phases, these being equalization, anaerobic treatment and biogas recovery. During the monitoring period, the reactor operated at a temperature between 18,4 °C and 25,5 °C with organic loadings between 1,7 and 4,7 kg COD/(d·m<sup>3</sup>). There was an excess of discharge flow compared to a projected flow rate of 40 m<sup>3</sup>/day, which may have affected the stability of the process. The hydraulic retention time (HRT) ranged between 1,28 and 3 d. The COD removal peaked at 63%, however for most of the monitoring period there were washout phenomena that contributed to the unsatisfactory values of COD removal. Furthermore the concentration of suspended solids underwent a remarkable decrease down to values above 8000 mg/L to less than 1000 mg/L.

Thereafter, operational problems were described along the WWTP, verifying several situations related to high levels of oil and grease.

Finally, some recommendations were suggested that may improve process efficiency and avoid some problems, specifically with the placement of pre-treatment mechanisms, as a screen and a flotation unit.

### Keywords:

Industrial effluents, Anaerobic treatment, LCFA, IASB reactor





# Índice

Índice .....	i
Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas .....	vii
Lista de Siglas.....	ix
1 Introdução .....	1
1.1 Contributos do trabalho .....	2
1.2 Organização da dissertação .....	2
2 Efluentes originários da indústria de processamento de peixe e tratamento anaeróbio .	5
2.1 Parâmetros físico-químicos .....	6
2.1.1 pH .....	6
2.1.2 Sólidos .....	6
2.1.3 Temperatura .....	7
2.1.4 Odor .....	7
2.1.5 Conteúdo orgânico.....	7
2.1.6 Azoto e fósforo .....	8
2.2 Tratamento anaeróbio.....	8
2.2.1 Hidrólise.....	11
2.2.2 Acidogénese/Fermentação .....	12
2.2.3 Acetogénese .....	12
2.2.4 Metanogénese.....	12
2.3 Parâmetros de controlo .....	13
2.3.1 Nutrientes .....	13
2.3.2 Temperatura.....	14
2.3.3 pH, alcalinidade e ácidos gordos voláteis .....	15
2.3.4 Substâncias tóxicas .....	15
2.3.5 AGCL .....	17

2.3.6	Tempo de retenção hidráulica (TRH), tempo de retenção de sólidos (TRS) e carga orgânica (CO) .....	18
2.4	Produção de metano.....	19
2.4.1	Estimativa da produção de metano através da composição química da água residual 20	
2.4.2	Estimativa da produção de metano através de CQO removida .....	20
2.5	Unidades processuais de tratamento.....	21
3	Caso de estudo – A Poveira .....	25
3.1	Apresentação da empresa .....	25
3.2	ETARI .....	27
3.2.1	Equalização.....	29
3.2.2	Tratamento anaeróbio.....	31
3.2.3	Sistema de biogás .....	33
4	Monitorização do Efluente e Levantamento de Problemas.....	35
4.1	Materiais e métodos .....	35
4.1.1	Caudal, pH e condutividade.....	35
4.1.2	CQO.....	35
4.1.3	Temperatura e Sólidos suspensos totais (SST) .....	35
4.2	Caracterização do efluente .....	36
4.2.1	Fontes de águas residuais.....	36
4.2.2	Composição química .....	36
4.2.3	Registo de valores .....	39
4.3	Identificação e descrição de problemas de funcionamento .....	44
4.3.1	Equalização.....	44
4.3.2	Tratamento anaeróbio.....	47
4.3.3	Sistema de biogás .....	49
5	Recomendações de melhoramento .....	51
5.1	Melhoramento das condições do poço de receção T101 .....	51
5.2	Opções de tratamento preliminar .....	52

5.3	Opções de tratamento primário.....	53
5.4	Adição de reagentes no reator IASB .....	56
5.5	Operação intermitente de alimentação .....	56
6	Avaliação do trabalho realizado.....	59
6.1	Objetivos Realizados.....	59
6.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	59
7	Referências bibliográficas.....	61
Anexo 1	Representação esquemática do processo de tratamento .....	67
Anexo 2	Imagens captadas na ETARI.....	69
Anexo 3	Procedimento para análise de CQO.....	71



## Índice de Figuras

<i>Figura 1 – Etapas da atividade de processamento de pescado (adaptado de WBG, 2007) ...</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2 - Balanço do carbono nos sistemas aeróbio e anaeróbio.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 3 – Vias metabólicas na digestão anaeróbia (adaptado de Rapport et al., 2008) ....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 4 – Diagrama de distribuição do H<sub>2</sub>S (T= 25 °C) (adaptado de Chernicharo, 2007)</i>	<i>17</i>
<i>Figura 5 – Representação esquemática de diversos tipos de reatores – Parte I (adaptado de Gray, 2004).....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 6 - Representação esquemática de diversos tipos de reatores – Parte II (adaptado de Gray, 2004).....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 7 – Localização da cidade da Póvoa de Varzim.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 8 – Ornanigrama da empresa "A Poveira" .....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 9 - Representação esquemática simplificada do sistema implementado na "A Poveira" (Biofat Recovery, 2013) .....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 10 – Representação esquemática do reator IASB (cedido por Ambisys) .....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 11 – Estimativa da contribuição de diversas fontes de águas residuais (Alves, 2014) .....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 12 – Caudal diário afluente ao reator e comparação com o caudal médio e de projeto .....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 13 – Temperaturas do efluente à entrada e saída do reator.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 14 – pH do efluente à entrada e saída do reator .....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 15 – Valores de condutividade à entrada e saída do reator IASB.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 16 – Variação da concentração de SST no efluente de saída .....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 17 – Aspeto dos SST após secagem, à esquerda amostra recolhida no T102 e à direita amostra recolhida à saída do reator .....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 18 – Percentagem da remoção de CQO no tratamento anaeróbio.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 19 – Carga orgânica aplicada ao reator IASB e Tempo de retenção hidráulica no reator .....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 20 - Etapa de equalização.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 21 - Representação esquemática do reator IASB, tanque de lamas e tanque de descarga .....</i>	<i>47</i>

<i>Figura 22 – Teste de sedimentação.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 23 - Vista exterior e interior do filtro de areia.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 24 – Representação esquemática do sistema de biogás .....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 25 - Medidor de nível tipo pressão diferencial .....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 26 – Representação esquemática integral da ETARI .....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 27 – Camada compacta de gordura no poço de receção T101.....</i>	<i>69</i>

## Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 – Vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio (adaptado de Gray, 2004)</i>	9
<i>Tabela 2 – Composição química dos organismos metanogénicos (adaptado de Chernicharo, 2007).....</i>	13
<i>Tabela 3 – Concentrações estimulantes e inibitórias (adaptado de McCarty, 1964).....</i>	16
<i>Tabela 4 – Parâmetros mais relevantes admitidos pela Divisão de Saneamento Básico do Município da Póvoa de Varzim .....</i>	27
<i>Tabela 5 – Características dos principais equipamentos da ETARI .....</i>	29
<i>Tabela 6 - Características de efluentes do processamento de peixe.....</i>	37
<i>Tabela 7 – Necessidades nutricionais para o tratamento anaeróbico.....</i>	38
<i>Tabela 8 – Composição iónica do efluente bruto na "A Poveira" (Alves, 2014) .....</i>	39
<i>Tabela 9 – Estimativa da produção de biogás no reator IASB .....</i>	55





## Lista de Siglas

AGCL – Ácidos Gordos de Cadeia Longa

AGV – Ácidos Gordos Voláteis

CBO - Carência Bioquímica de Oxigénio

CQO - Carência Química de Oxigénio

DAF - Dissolved Air Flotation

DNF – Dissolved Nitrogen Flotation

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

ETARI- Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais

FOG - Fats, Oils and Grease

IASB - Inverted Anaerobic Sludge Blanket

O&G - Óleos e Gorduras

RPA - Reator Perfeitamente Agitado

SST - Sólidos Suspensos Totais

SVT - Sólidos Voláteis Totais

TRH - Tempo de Retenção Hidráulica

TRS – Tempo de Retenção de Sólidos

UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket



# 1 Introdução

Nos últimos tempos tem-se assistido a um crescimento acentuado da indústria pesqueira e seus derivados. Esse facto deve-se muito à consciencialização por parte da sociedade dos benefícios do consumo de peixe. Com efeito, entre 1960 e 2012, o consumo *per capita* de peixe no mundo aumentou de 9,9 kg/pessoa para 19,2 kg/pessoa (FAO, 2014).

A indústria pesqueira sempre teve uma forte importância em Portugal, devido à relativa extensa faixa costeira e à abundância de peixe nas suas águas territoriais. Com particular interesse para o conteúdo em estudo, destaca-se a Indústria Transformadora dos Produtos da Pesca e Aquicultura. Segundo dados do anuário “Estatísticas da Pesca 2013” do Instituto Nacional de Estatística (INE) e da Direção-Geral de Recursos Naturais, Segurança e Serviços Marítimos (DGRM), a Indústria Transformadora da Pesca e Aquicultura apresentou uma produção de 212 mil toneladas, com o valor de vendas a atingir os 784 milhões de euros. Desta estrutura de produção, o grupo “preparações e conservas” apresentou um peso de 21,1%. Da produção anual deste setor, 65% destina-se à exportação.

Atualmente existem 21 unidades de produção de conservas de peixe em Portugal. A produção de conservas de peixe distribui-se por espécies em 33% de sardinhas, 19% de atum, 16% cavalas e sardas, 7% crustáceos e moluscos e 25% das restantes (Zoom, 2014). De acordo com a análise de mercado da AC Nielsen, na procura de conservas verificada ao nível do retalho, assiste-se a uma preferência maioritária de atum com 82%, sardinhas com 7%, outros tipos com 6%, pastas com 4% e 1% de lulas (Gonçalves, 2013).

O presente trabalho pretende avaliar a aplicabilidade do processo de tratamento anaeróbio de efluentes industriais, instalado na fábrica de conservas “A Poveira”. O processo é levado a cargo através de um sistema, designado por *Inverted Anaerobic Sludge Blanket Process* (IASB). O estudo prevê a inclusão de um primeiro período de reconhecimento do processo de tratamento e um segundo de elaboração de recomendações de melhoramento. Os objetivos mais específicos do trabalho são os seguintes:

- i. Revisão do processo de tratamento anaeróbio para efluentes industriais destinado à produção de energia através de biogás;
- ii. Levantamento técnico da estação existente de tratamento da fábrica;
- iii. Investigação das causas do mau funcionamento no processo e na instalação existente;
- iv. Elaboração das recomendações.

## **1.1 Contributos do trabalho**

O espectro de uma empresa atual vai muito para além do simples lucro. Cada vez mais existe um esforço na sustentabilidade, e nem tudo conta para atingir os resultados financeiros. A estratégia ambiental da "A Poveira" surge alinhada no âmbito de um desenvolvimento sustentável, e para isso os seus processos de tratamento (e demais consumos/poluentes) devem ser tratados com tanta motivação como as outras áreas operacionais/financeiras.

Nenhum processo industrial tem razão de existir sem acrescentar valor. Nessa transformação desperdícios e ineficiências ocorrem naturalmente. A consciencialização desse facto é o primeiro passo para uma melhor gestão ambiental.

Nunca tanto como hoje a opinião pública é influenciada pelos comportamentos de sustentabilidade, muito relacionados com as políticas ambientais. O poder legislativo está atento a isso, mas o esforço deve transcender a imposição da lei, e partir do sentido de responsabilidade. A imagem da "A Poveira" como empresa preocupada com estes factores só poderá ser benéfica para a sua relação com a comunidade e com os seus clientes.

Este trabalho pretende dar um contributo ao esforço já desenvolvido na "A Poveira". Espera-se que a avaliação efetuada seja positiva no aprofundamento do empenho ambiental. Com certeza que nem tudo será perfeito, mas é a melhoria contínua e a noção de querer sempre mais que faz desenvolver as empresas.

## **1.2 Organização da dissertação**

Para facilitar a compreensão da dissertação, segue-se uma descrição breve dos capítulos que a constituem.

No capítulo 2 faz-se uma revisão literária através da descrição dos efluentes industriais, com incidência naqueles resultantes da indústria do processamento de peixe. Englobado nesse capítulo, encontra-se igualmente uma descrição do tratamento anaeróbio e suas etapas, bem como a explicação de um conjunto de parâmetros importantes para a digestão anaeróbia. Por fim, são referidas várias tecnologias de tratamento aplicadas a este conceito.

No capítulo 3 apresenta-se o caso de estudo. No início, descreve-se em linhas gerais a empresa "A Poveira" e o seu funcionamento, seguindo-se uma descrição mais pormenorizada da Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI).

No capítulo 4 encontram-se os resultados obtidos durante o período de monitorização e respetivos materiais e métodos. No final do capítulo é descrito o funcionamento do processo de tratamento, nomeadamente através dos problemas encontrados ao longo deste.

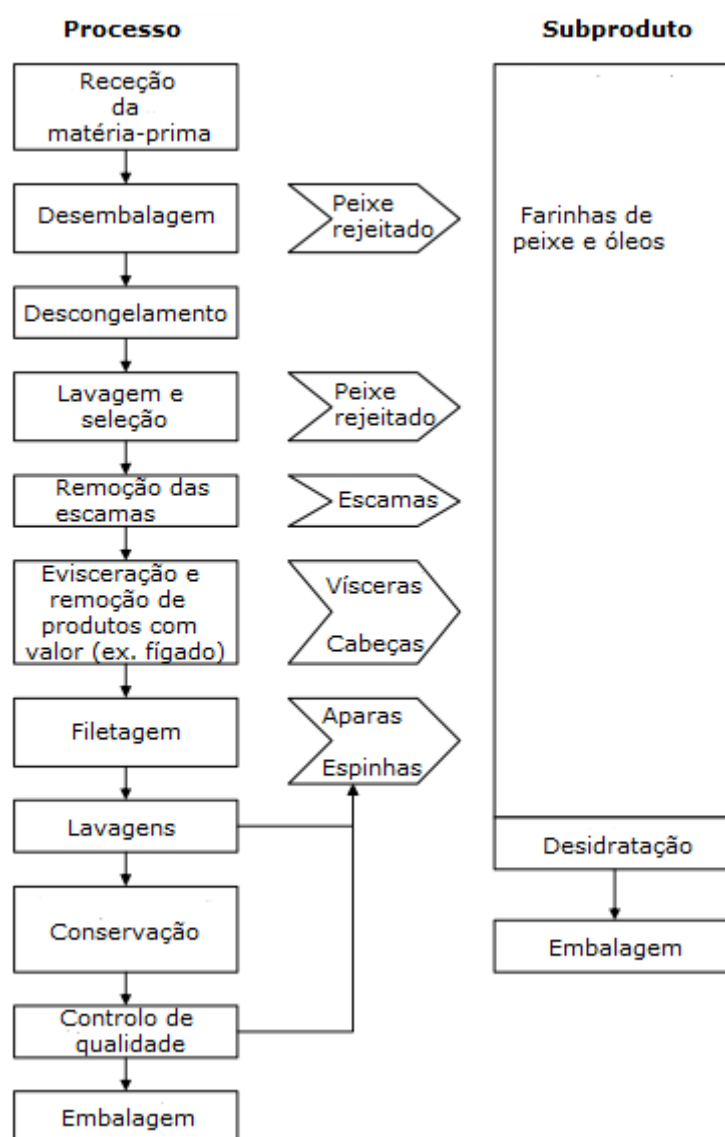
O capítulo 5 engloba algumas sugestões de melhoramento tendo em conta os problemas encontrados no capítulo anterior, juntamente com cálculos que apoiam algumas das medidas sugeridas.

No capítulo 6 referem-se as principais conclusões relativas aos resultados obtidos. Faz-se uma avaliação geral do trabalho realizado, referem-se as principais limitações encontradas e sugestões para trabalhos futuros. Seguidamente, descrevem-se as referências bibliográficas consultadas para fundamentar o trabalho realizado.



## 2 Efluentes originários da indústria de processamento de peixe e tratamento anaeróbio

A indústria transformadora pesqueira gera uma grande quantidade de efluentes, em atividades como o descongelamento, a evisceração, cozimento, arrefecimento, limpeza, lavagem, remoção de gelo, entre outros (Rollon, 1999). A Figura 1 representa um esquema genérico dos diferentes processos numa fábrica deste tipo e respetivas fontes de poluição.



**Figura 1** – Etapas da atividade de processamento de pescado (adaptado de WBG, 2007)

O tratamento de efluentes deste setor é particularmente difícil devido ao elevado conteúdo de matéria orgânica, concentração salina, óleos e gorduras. Estes fatores, em conjugação

com a elevada variabilidade dos caudais, dependentes dos processos e das matérias-primas, tornam difícil o cumprimento dos valores limite de emissão para os efluentes industriais. Em específico, os efluentes são caracterizados pela elevada carga orgânica contendo organismos na forma solúvel, coloidal ou particulada. O grau de contaminação é variável consoante a natureza das operações. Por exemplo, operações de limpeza (pouca contaminação), filetagem de peixe (contaminação moderada) até à drenagem de tanques que apresentam águas com presença de sangue do peixe (forte contaminação) (González, 1996).

A dimensão dos problemas relativos à poluição ambiental causados por este tipo de efluentes não pode ser generalizada, devendo ser analisada individualmente, pois o impacto está dependente do caudal, número de descargas e capacidade de assimilação do meio recetor. Em relação a este último parâmetro, de acordo com a legislação Portuguesa em vigor, a qualidade das descargas de efluentes industriais para os meios recetores ambientais deve cumprir os limites preconizados nos Anexos XVIII a XX do Decreto-Lei n.º 236/98. Para as descargas com destino aos coletores municipais, a qualidade é estabelecida de forma individual pelas entidades responsáveis na exploração dos sistemas de transporte e tratamento, que podem ser autarquias municipais ou empresas privadas. Normalmente os requisitos para efluentes industriais são comparáveis aos do esgoto urbano, contudo poderão ser impostas certas condições, de forma a limitar a presença de algumas substâncias indesejáveis, tais como: gorduras, solventes, sais, metais, temperatura e corantes.

## **2.1 Parâmetros físico-químicos**

### **2.1.1 pH**

O pH não é por si só um contaminante, no entanto é importante como parâmetro caracterizador, pois pode indiciar contaminação ou necessidade de correção antes da aplicação de qualquer tratamento biológico. Os efluentes derivados de indústrias de processamento de produtos piscícolas, raramente apresentam características ácidas, aproximando-se geralmente do valor 7 ou de características alcalinas (González, 1996).

### **2.1.2 Sólidos**

Os sólidos suspensos são a principal preocupação, podendo ser prejudiciais em várias situações: quando sedimentados em condutas de água residuais, diminuem a sua capacidade de transporte; sedimentando no meio aquático recetor podem afetar a fauna e flora que habita no fundo; caso flutuem, a penetração da luz solar será reduzida. Uma insuficiente penetração da luz solar põe em causa a sobrevivência das espécies aquáticas, tais como organismos fotossintéticos.



Uma análise a quatro unidades de processamento de peixe na costa leste do Canadá registou uma quantidade média de sólidos totais de 1829 mg/L, com um máximo de 3640 mg/L e um mínimo de 218 mg/L. Destes valores só uma pequena parte (10 a 30%) correspondia à concentração de sólidos suspensos (Technical Report Series FREMP, 1994).

### **2.1.3 Temperatura**

Na indústria conserveira, os únicos processos que libertam efluentes acima da temperatura ambiente são os processos de cozimento e de esterilização. A temperatura do meio recetor não deve exceder, após receção da descarga de efluentes, mais de 2-3 °C (González, 1996), já que um aumento da temperatura pode afetar o balanço biológico das populações e diminuir a solubilidade de oxigénio na água.

### **2.1.4 Odor**

Os odores são muito importantes na perceção pública e aceitação de qualquer tratamento de efluentes. Na indústria de processamento do peixe geralmente o odor representa a forma mais significativa de poluição do ar. Os odores provêm da decomposição de matéria orgânica que emite aminas voláteis, diaminas e por vezes amoníaco. Nos efluentes que atingiram o estado séptico, podem desenvolver-se odores originários do sulfureto de hidrogénio.

### **2.1.5 Conteúdo orgânico**

O conteúdo orgânico de um efluente pode ser avaliado de várias formas. As mais comuns são os métodos de carência de oxigénio; os métodos de medição de carbono orgânico também podem ser utilizados. Os métodos de carência de oxigénio estimam a quantidade de oxigénio que será necessária para estabilizar a matéria orgânica presente no efluente. Dos métodos de carência de oxigénio fazem parte a carência química de oxigénio (CQO) e a carência bioquímica de oxigénio (CBO).

A CQO é usada como uma medida do oxigénio equivalente à fracção orgânica da amostra susceptível de ser oxidada por um oxidante químico. Devido ao facto de os compostos passíveis de ser quimicamente oxidados serem superiores aqueles que podem ser degradados biologicamente, a CQO de um efluente é na maior parte das vezes superior à CBO.

Por outro lado, a CBO quantifica o oxigénio utilizado pelas bactérias aeróbias durante a oxidação do material orgânico presente num efluente. Este teste baseia-se na premissa de que o material orgânico biodegradável será transformado a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, usando o oxigénio como aceitador de eletrões. Desta forma é uma medida direta da necessidade de oxigénio, e uma quantificação indireta da matéria orgânica biodegradável. Os testes padrão da CBO são mais demorados que os de CQO, pois são efetuados em incubação durante 5 dias,

denominando-se desta forma de  $\text{CBO}_5$ , ao invés dos testes de CQO que demoram cerca de 3 horas.

Na indústria de processamento de peixe, a CBO provém principalmente dos compostos carbonáceos e compostos que possuam azoto na sua composição (proteínas, péptidos e aminas voláteis). A proporção entre a CBO e a CQO varia conforme o tipo de peixe que está a ser processado, podendo ir de 1:1 até de 1:3 (Technical Report Series FREMP, 1994).

#### **2.1.6 Azoto e fósforo**

Altas concentrações de azoto (N) e fósforo (P) podem levar ao crescimento excessivo de algas (eutrofização) e afetar diversas espécies em meios aquáticos. Segundo Muthukumaran e Baskaran (2013) a concentração de azoto é na sua maioria orgânica e biodegradável, com as flutuações a serem causadas pelas variações de caudais e tipo de peixe processado. Por vezes são observadas elevadas concentrações de amónia em efluentes contendo grandes quantidades de sangue (Chowdhury et al., 2010). Por outro lado, apesar do fósforo poder ser encontrado no pescado, a sua presença deve-se sobretudo ao processamento e a agentes de limpeza.

#### **Óleos e gorduras (O&G)**

A composição em óleos e gorduras (FOG em inglês, *fats, oils and grease*) é um termo utilizado para definir a camada lipídica na água residual formada principalmente nos processos de cozimento e processamento de peixe. Normalmente o lançamento direto deste tipo de poluentes não é permitido, devido aos inúmeros problemas causados. Um dos problemas para os sistemas municipais é a acumulação nas tubagens, com a potencial formação de depósitos compactos através de reações químicas, ou por processos de agregação física (Long et al., 2012). Estes problemas podem provocar uma diminuição da capacidade de transporte e inundações dos esgotos. Em consequência, os processos de limpeza, reparação e manutenção podem causar elevados prejuízos para as entidades gestoras. Outro problema identificado, prende-se com a flutuação da camada de O&G que afeta a transferência de oxigénio para a água. Ao nível do tratamento secundário, pode haver entupimentos das condutas causados pela solidificação de óleos e gorduras a baixas temperaturas, bem como o desenvolvimento de maus odores devido à sua decomposição (Alexandre et al., 2011).

### **2.2 Tratamento anaeróbio**

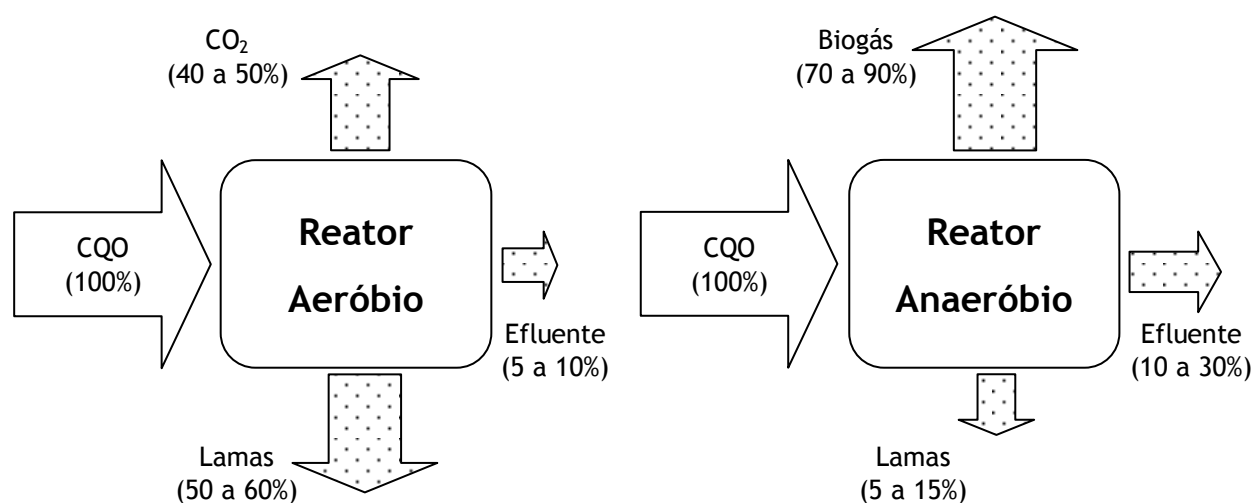
Os processos anaeróbios são usados no tratamento de efluentes com elevadas cargas orgânicas e para tratamento de lamas originárias do tratamento primário e secundário de sistemas convencionais de tratamento de águas residuais.

O tratamento anaeróbio converte poluentes orgânicos (CQO, CBO) numa pequena quantidade de biomassa e em biogás (metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )). As principais vantagens destes processos, são (i) reduzidos custos de operação, (ii) valorização energética através da produção de biogás (iii) reduzida produção de lamas. A Tabela 1 ilustra as vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio.

**Tabela 1** – Vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio (adaptado de Gray, 2004)

Vantagens	Desvantagens
Custos operacionais reduzidos	Custos de investimento elevados
	Pode precisar de aquecimento
Pequena produção de lamas	Períodos longos de retenção (> 24 h)
Reatores quando selados não libertam odores nem aerossóis	Produção de compostos corrosivos e fétidos durante a anaerobiose
Lamas altamente estáveis	Menos eficaz que a estabilização aeróbica na destruição de agentes patogénicos
Produção de metano como produto final	Produce sulfureto de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{S}$ )
Reduzidas necessidades de nutrientes devido a menores taxas de crescimento microbiano	O reator pode necessitar de alcalinidade adicional
Pode ser operado sazonalmente	Taxas de crescimento lentas dos microrganismos podem implicar longos períodos de arranque e de recuperação

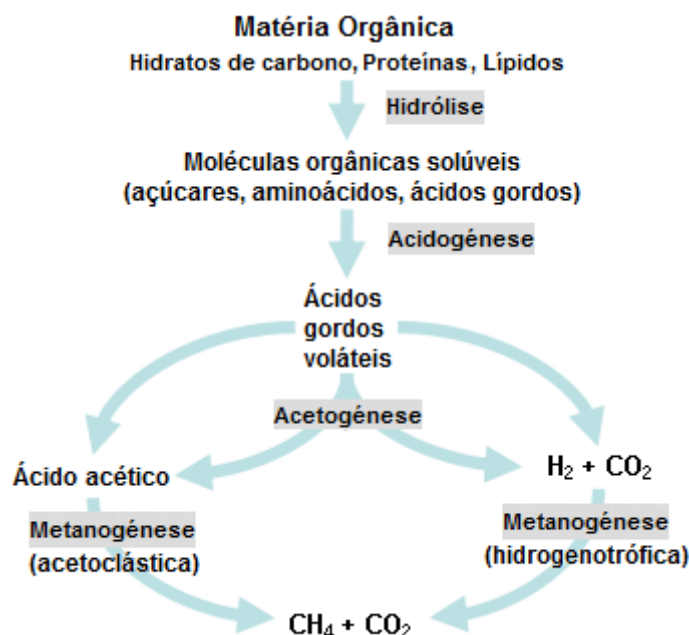
A diferença principal entre a oxidação aeróbia e a anaeróbia prende-se com o facto de que nos sistemas aeróbios, o oxigénio ser o aceitador final do hidrogénio dando-se uma grande libertação de energia. Na respiração anaeróbia o aceitador final pode ser nitrato, sulfato ou um composto orgânico com uma libertação de energia muito inferior à aerobiose (Gray, 2004). A Figura 2 representa o balanço do carbono nos diferentes sistemas.



**Figura 2** - Balanço do carbono nos sistemas aeróbio e anaeróbio

Assim como referido anteriormente, é possível verificar na figura as vantagens dos tratamentos anaeróbios. Uma delas é a baixa produção de biomassa (lamas), enquanto se assiste à formação de grandes quantidades de metano. Em contraste o reator aeróbio só consegue converter entre 40 a 50% da matéria orgânica a CO<sub>2</sub>, verificando-se uma elevada produção de sólidos (50 a 60%). Em relação às propriedades das lamas, aquelas produzidas em processos anaeróbios são normalmente mais concentradas e com melhores características de desidratação.

A digestão anaeróbia pode ser considerada um ecossistema onde vários grupos de microrganismos colaboram na conversão de matéria orgânica complexa em produtos finais, tais como metano, dióxido de carbono, sulfureto de hidrogénio, água, amónia e na produção celular de novas bactérias. Existem quatro grupos envolvidos nesta relação sinérgica: (i) bactérias hidrolíticas; (ii) bactérias fermentativas; bactérias acetogénicas; e (iv) metanogénicas. Na Figura 3 está representado um esquema com as diferentes fases bioquímicas da respiração anaeróbia.



**Figura 3** – Vias metabólicas na digestão anaeróbia (adaptado de Rapport et al., 2008)

Desta forma, é visível que a digestão anaeróbia pode ser dividida em quatro etapas principais:

- I. Hidrólise;
- II. Acidogénese ou fermentação;
- III. Acetogénese;
- IV. Metanogénese.

Na secção seguinte será feita uma breve descrição das etapas supramencionadas.

### 2.2.1 Hidrólise

Os microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia não são capazes de utilizar diretamente os substratos mais complexos. A dificuldade de assimilação deve-se ao facto de estes compostos terem dimensões que não permitem a passagem através da membrana celular das bactérias. Assim, torna-se necessário uma primeira fase que consiste na hidrólise de compostos mais complexos em moléculas mais reduzidas. Os materiais particulados são convertidos em materiais dissolvidos através da ação de exoenzimas excretadas por bactérias fermentativas hidrolíticas. A velocidade global do processo de transformação por processos anaeróbios é controlada pela etapa mais lenta. Se o substrato for facilmente hidrolisado, a etapa limitante será a metanogénese. Por outro lado, se os compostos orgânicos forem ricos em polímeros complexos, a hidrólise torna-se mais lenta, pela dificuldade na decomposição (Olga, 2007).

### **2.2.2 Acidogénese/Fermentação**

Os produtos resultantes da etapa de hidrólise são metabolizados no interior de bactérias fermentativas e convertidos em compostos mais simples. Os compostos incluem ácidos gordos voláteis (AGV), alcóois, ácido láctico, dióxido de carbono, hidrogénio, amónia sulfureto de hidrogénio, além de novas células (Chernicharo, 2007).

Os organismos fermentativos representam normalmente o maior grupo dos quatro envolvidos na digestão anaeróbia, totalizando cerca de 90% do total da população microbiana (Zeikus, 1980). O número e a diversidade das espécies bacterianas fermentativas envolvidas no processo dependem da composição do substrato e o comportamento da fase acidogénica afecta a metanogénese.

### **2.2.3 Acetogénese**

A etapa da acetogénese consiste na transformação dos produtos da fase fermentativa e dos ácidos gordos de cadeia longa (AGCL) em acetato, dióxido de carbono e hidrogénio, através da ação de bactérias acetogénicas sintróficas. Durante a formação do acetato e do propionato é formada uma grande quantidade de hidrogénio, provocando uma diminuição do pH no meio. Em condições normais estas transformações são termodinamicamente desfavoráveis e a conversão completa do substrato só ocorre quando a pressão de hidrogénio no meio é baixa (Sousa, 2006). O hidrogénio pode ser removido através de duas vias: por meio de organismos metanogénicos, que utilizam hidrogénio e dióxido de carbono para produzir metano; e através da formação de ácidos orgânicos, tais como o propionato e butirato, que são formados a partir de reações entre o hidrogénio, dióxido de carbono e ácido acético.

### **2.2.4 Metanogénese**

A metanogénese corresponde à etapa final do processo de conversão e é responsável pela produção de metano. Em reatores anaeróbios este processo ocorre principalmente através de duas vias (Figura 3): redução do dióxido de carbono, sendo o  $H_2$  utilizado como dador de eletrões (metanogénese hidrogenotrófica) e utilização do acetato (metanogénese acetoclástica). Desta forma apenas o metanol, formato e acetato podem ser fermentados a metano, ainda que o metano possa igualmente ser formado pela oxidação do  $H_2$  com o  $CO_2$  (Alexander, 1977). Em termos comparativos, aproximadamente 70% do metano é produzido a partir do acetato (Jeris e McCarty, 1965).

## 2.3 Parâmetros de controlo

### 2.3.1 Nutrientes

As necessidades nutricionais das populações microbianas envolvidas nos processos de tratamento de águas residuais são normalmente estabelecidas a partir da composição química desses mesmos organismos. Estas composições raramente são conhecidas com rigor, razão pela qual as necessidades nutricionais são baseadas em valores empíricos. Na Tabela 2, apresentam-se as composições típicas dos microrganismos metanogénicos:

**Tabela 2** – Composição química dos organismos metanogénicos (adaptado de Chernicharo, 2007)

Macronutrientes		Micronutrientes	
Elemento	Concentração (g/kg SST)	Elemento	Concentração (mg/kg SST)
Azoto (N)	65	Ferro (Fe)	1800
Fósforo (P)	15	Níquel (Ni)	100
Potássio (K)	10	Cobalto (Co)	75
Enxofre (S)	10	Molibdénio (Mo)	60
		Zinco (Zn)	60
Cálcio (Ca)	4	Manganês (Mn)	20
Magnésio (Mg)	3	Cobre (Cu)	10

O azoto é o nutriente inorgânico mais importante nos processos biológicos de tratamento. O azoto total engloba azoto orgânico, amónia, nitrito e nitrato. Azoto nas formas oxidadas de nitrito e nitrato não estão disponíveis para o crescimento bacteriano, pois são rapidamente convertidos em gás ( $N_2$ ) e lançados na atmosfera. Desta forma, apenas a amónia produzida durante o processo de conversão anaeróbia e o azoto orgânico originalmente presente no meio, serão usados como nutrientes. Se a razão C:N for muito alta, os organismos metanogénicos consomem o nutriente muito rapidamente e deixa de estar presente, com vista a reagir com o carbono presente no meio, levando a uma diminuição da produção de metano. Caso a razão C:N seja muito baixa, o azoto acumula-se na forma de amónia, levando a uma aumento do pH do meio.

A incorporação do fósforo pelos microrganismos anaeróbios situa-se entre 1/7 a 1/5 da quantidade assimilada de azoto (Chernicharo, 2007). Todas as formas inorgânicas, bem como a fração orgânica de fósforo libertada durante a degradação, são geralmente passíveis de ser utilizadas pela população bacteriana.

De acordo com Lettinga et al. (1996) a razão C:N está dependente do rendimento celular das bactérias. Assim, para baixos rendimentos ( $Y \approx 0,05 \text{ gSSV/gCQO}$ ) são recomendadas as relações:  $\text{CQO:N:P} = 1000:5:1$  e  $\text{C:N:P} = 330:5:1$ ; enquanto que para elevados rendimentos bacterianos ( $Y \approx 0,15 \text{ gSSV/gCQO}$ ) são sugeridas as seguintes razões:  $\text{CQO:N:P} = 350:5:1$ . e  $\text{C:N:P} = 130:5:1$ . Ainda segundo esta fonte, as necessidades nutricionais podem ser calculadas através da seguinte expressão (1):

$$N_n = \frac{S_0 \cdot Y \cdot N_{\text{bac}} \cdot \text{SST}}{\text{SSV}} \quad (1)$$

Onde:

$N_n$  = necessidades nutricionais bacterianas (g/L)

$S_0$  = concentração de CQO do afluente (g/L)

$Y$  = rendimento crescimento biomassa (g SSV/g CQO)

$N_{\text{bac}}$  = concentração de nutrientes na bactéria (g/g SSV)

$\text{SST/SSV}$  = razão sólidos totais/voláteis (normalmente 1,14)

O enxofre é utilizado pela maior parte dos organismos metanogénicos, geralmente na forma de sulfureto ou em alguns casos através da cisteína. O sulfureto é produzido no processo anaeróbio através da redução do sulfato presente no efluente ou através da degradação de matéria orgânica que contenha enxofre.

### 2.3.2 Temperatura

A temperatura tem um forte efeito nos microrganismos presentes na água residual, não só definindo a velocidade de reação, assim como intensas variações que podem provocar alterações na estrutura da comunidade microbiana. De acordo com Batstone et al. (2002) o crescimento microbiano pode ser associado a três intervalos de temperatura: mesófila (20 a 40 °C), termófila (45 a 70 °C) e gama psicrófila (4 a 15 °C). A operação na gama termófila foi apontada como tendo algumas vantagens face à operação nas gamas mesófilas, nomeadamente nas taxas de degração do substrato e produção de biogás (Khemkhao et al., 2012). Apesar de em Van Lier et al. (1990) ser referido que comunidades orgânicas, quando expostas a temperaturas superiores a 45 °C, apresentaram quedas da atividade. Imediatamente após a exposição a essas temperaturas houve um aumento na produção de biogás, no entanto verificou-se uma forte queda de seguida. Os microrganismos responsáveis pela oxidação do ácido propanóico são os mais suscetíveis ao aumento da temperatura, de igual modo os organismos metanogénicos são mais incapazes de lidar com choques térmicos do que os acidogénicos.



### **2.3.3 pH, alcalinidade e ácidos gordos voláteis**

Estes parâmetros de controlo estão relacionados entre si e são igualmente importantes. O pH por exemplo, pode influenciar o crescimento das comunidades envolvidas na degradação anaeróbia. Em concreto, microrganismos metanogénicos têm um crescimento ótimo quando o pH se encontra entre 6,6 e 7,4 (Chernicharo, 2007). Durante o período inicial de digestão são formadas grandes quantidades de ácido, levando a uma diminuição do pH do meio. Com o progresso de degradação, a formação de amónia, devido à degradação do azoto, induz um aumento dos valores de pH. Quando a produção de metano se encontra estabilizada, o pH normalmente permanece entre 7,2 e 8,2 (Abbasi e Tauseef, 2012).

A alcalinidade representa a capacidade que determinada solução possui em resistir a variações de pH. O efeito é conseguido através da capacidade tampão da água, que consiste numa mistura de ácidos fracos e correspondentes sais. Desta forma, a junção de iões  $H^+$  e  $OH^-$  evita subidas ou descidas significativas de pH no meio. A presença do bicarbonato é o tampão mais relevante na digestão anaeróbia e ajuda a neutralizar os AGV durante a fase da acidogénese. A alcalinidade total, devida ao bicarbonato e aos ácidos gordos voláteis, não tem por si mesma influência direta sobre a atividade bacteriana, mas pode fornecer informações sobre as condições do processo (Olga, 2007).

A produção de AGV como produtos intermédios da digestão anaeróbia pode provocar uma descida acentuada do pH no meio, caso não exista alcalinidade suficiente. A ionização dos ácidos voláteis a elevado pH reduz a toxicidade destes compostos. Isto acontece devido às formas ionizadas serem normalmente menos tóxicas para a fermentação anaeróbia do que as formas não ionizadas (Anderson et al., 1982; Fukuzaki, 1990). A acumulação de AGV, especialmente ácido propanóico, é comum em reatores deste tipo, pois não podem ser usados diretamente por organismos metanogénicos.

### **2.3.4 Substâncias tóxicas**

Iões minerais, nomeadamente metais pesados e detergentes são algumas das substâncias que inibem o crescimento bacteriano. Pequenas quantidades de minerais como sódio, potássio, cálcio, e magnésio estimulam o crescimento bacteriano até certas concentrações limite. Ultrapassadas estas, passam a ter efeitos tóxicos. O mesmo é válido para metais pesados, como o cobre, cobalto, níquel e zinco, de igual modo os detergentes como sabão, antibióticos ou solventes orgânicos podem ter efeitos nocivos para as populações microbianas.

Efluentes de indústrias de processamento de peixe, petróleo, couro e químicos, geralmente apresentam elevadas concentrações salinas (Lefebvre e Moletta, 2006). A toxicidade salina está normalmente associada aos catiões, sendo particularmente nociva em comunidades microbianas em fase de adaptação. Omir et al. (1995) demonstrou que o tratamento de um

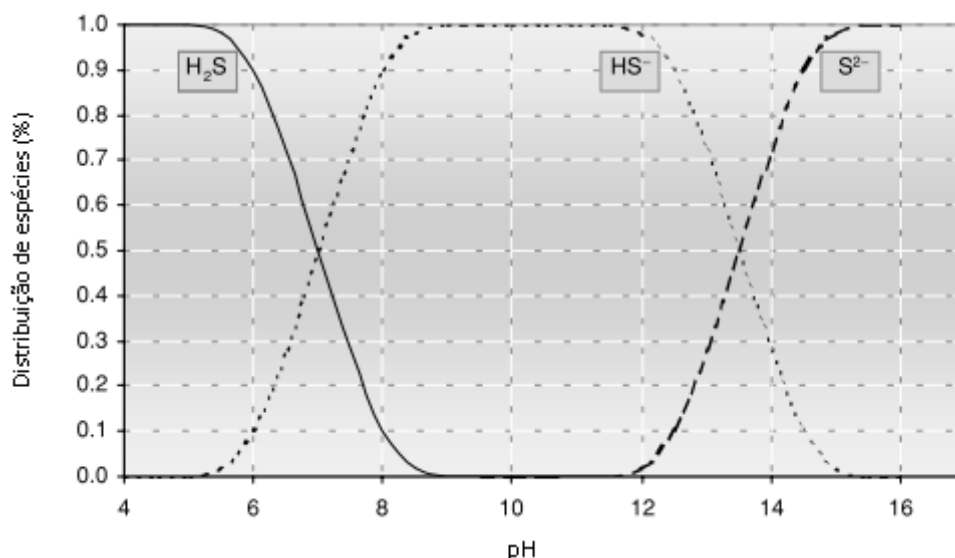
efluente com elevadas concentrações de sal, derivado de uma fábrica de processamento de peixe, era possível a partir do momento em que fosse implementada uma estratégia adequada, com vista a adaptação da biomassa. A presença de sais tal como qualquer substância, dependendo da concentração pode ter um efeito estimulante ao crescimento bacteriano, ou tóxico por outro lado. A Tabela 3 ilustra as concentrações ideais para um conjunto de iões e para a amónia.

**Tabela 3 – Concentrações estimulantes e inibitórias (adaptado de McCarty, 1964)**

		Concentração (mg/L)		
		Estimulante	Moderadamente inibitório	Fortemente inibitório/Tóxico
<b>Catião</b>	<b>Cálcio</b>	100-200	2,500-4500	8000
	<b>Magnésio</b>	75-150	1000-1500	3000
	<b>Potássio</b>	200-400	2500-4500	12000
	<b>Sódio</b>	100-200	3500-5500	8000
<b>Amónia</b>		50-200	1500-3000 (a pH alto)	3000

Tal como referido na secção 2.3.1, o excesso de azoto, em especial na forma de amoníaco, pode ter efeitos nefastos no crescimento bacteriano. A amónia tende a formar-se a partir da degradação anaeróbia de resíduos contendo proteínas ou uréia. A amónia pode estar presente tanto na forma ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ) ou como gás dissolvido ( $\text{NH}_3$ ). Estas duas formas estão em equilíbrio e a sua influência inibitória está dependente do pH ou da concentração de iões de hidrogénio. Assim quando o pH atingir o valor de 7,2 ou menos, o equilíbrio é alterado e a inibição da amónia é levado a cabo pelo  $\text{NH}_4^+$ . Para valores de pH superiores, a amónia na forma gasosa é o principal responsável pela inibição (McCarty, 1964).

O sulfureto pode tornar-se um contaminante devido à já mencionada produção de sulfato durante os processos biológicos de degradação. Apenas o sulfureto solúvel é inibitório, especificamente a partir de concentrações superiores 200 mg/L torna-se fortemente inibitório. As concentrações entre 100 e 200 mg/L podem ser toleradas caso haja uma adaptação adequada da biomassa. Para valores abaixo dos 100 mg/L, a aclimatização das bactérias não é necessária ou requer um curto período (Grady et al., 1999). A redução do sulfato está dependente do pH do meio, visível no diagrama presente na Figura 4:



**Figura 4** – Diagrama de distribuição do  $H_2S$  ( $T= 25\text{ }^{\circ}C$ ) (adaptado de Chernicharo, 2007)

Da análise do diagrama pode inferir-se que a forma não ionizada do sulfureto, sob a presença de  $H_2S$ , é a que está em maior presença para valores baixos de pH ( $< 7$ ). A forma ionizada  $HS^-$  (hidrogenossulfureto) tem prevalência na gama de pH entre 7 e 14. Dentro da escala do pH, a concentração de sulfureto ( $S^{2-}$ ) não é significativa.

Alguns do sulfureto produzido será precipitado pelos metais pesados; também se perderá uma parte através da fase gasosa. Estes fatores ajudam a reduzir a concentração do sulfureto e consequentemente a sua toxicidade. Contudo se a CQO de um dado efluente for baixa, a produção de metano poderá diminuir e assim, em consequência, o  $H_2S$  na fase gasosa. Com efeito, a razão  $COD/SO_4$  deve ser superior a 10 (Chernicharo, 2007), de forma a evitar problemas de toxicidade no reator.

### 2.3.5 AGCL

Os óleos de peixe contêm um elevado grupo de ácidos gordos saturados e insaturados, geralmente associados a triglicerídeos mistos. Os ácidos gordos saturados possuem cadeias de carbono que vão desde  $C_{12}$  (ácido láurico) até  $C_{24}$  (ácido lignocérico). Relativamente aos ácidos gordos insaturados geralmente abrangem o  $C_{14}$  (ácido tetradecanóico) até ao  $C_{22}$  (ácido docosa-hexaenóico) (Gruger e Stansby, 1967). Os lípidos durante a hidrólise são transformados em glicerol e em ácidos gordos de cadeia longa, sendo estes de seguida degradados a acetato e hidrogénio, através do ciclo de  $\beta$ -oxidação (Weng e Jeris, 1976).

Os efluentes industriais ricos em lípidos possuem um elevado potencial de produção de biogás, quando comparado com outros substratos como proteínas ou hidratos de carbono, sendo ideais quando utilizados como co-substrato (Alves et al., 2009). No entanto, se não houver uma estratégia adequada de alimentação, a adição de O&G pode tornar-se um problema, devido à acumulação de AGCL. A adsorção dos AGCL na superfície das células

microbianas foi indicada como o mecanismo de inibição, já que limita o transporte do substrato solúvel até às células bacterianas. Em consequência assiste-se ao desenvolvimento de lamas com características físicas anormais e ao desenvolvimento limitado da biomassa (Alexandre et al., 2011). Esta inibição e a flutuação induzida podem levar à perda da biomassa (*washout*) na corrente de saída do reator. Em Rinzema et al. (1994) foi descrita a reação dos organismos metanogénicos a sobrecargas de AGCL. Os resultados demonstraram que a inibição estava relacionada com a concentração dos AGCL e a razão biomassa/AGCL assumia menos importância. A maior parte da população de organismos acetogénicos e metanogénicos foi destruída, a partir de concentrações de 1150 mg/L. Além destes problemas, foi reportada a formação de espuma no topo do reator, no tratamento de efluentes contendo óleo de palma. Esta situação foi justificada pela ausência de pré-tratamento do afluente que permitisse remoção de uma fração de O&G (Zhang et al., 2008).

### **2.3.6 Tempo de retenção hidráulica (TRH), tempo de retenção de sólidos (TRS) e carga orgânica (CO)**

As variações diárias na produção de efluentes industriais podem causar efeitos nos sistemas de tratamento anaeróbios, devido a sobrecargas hidráulicas e cargas orgânicas excessivas.

O tempo de retenção hidráulica é definido como o período de tempo durante o qual a água permanece no interior do sistema. Este pode ser quantificado pela expressão (2):

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (2)$$

Onde:

TRH = tempo de retenção hidráulico (d)

V = volume do reator (m<sup>3</sup>)

Q = caudal de alimentação do reator (m<sup>3</sup>/d)

As bactérias anaeróbias possuem uma taxa de crescimento lento, e se os TRH forem insuficientes o risco de *washout* de biomassa aumenta. Em sistemas tradicionais que não possuam sistemas de retenção de biomassa, torna-se importante garantir um TRH longo o suficiente que permita a permanência e multiplicação dos organismos anaeróbicos.

O tempo de retenção de sólidos (TRS) diz respeito ao período em que a biomassa permanece no reator e controla o tipo de microrganismos que se desenvolve e a extensão das reações que terão lugar. Este parâmetro é semelhante ao conceito de idade de lamas, utilizado em processos aeróbios. Em processos de tratamento industriais ou em escalas similares, o controlo das concentrações de biomassa e consequente aferição deste

parâmetro torna-se complicado. Estudos desenvolvidos à escala piloto referem um TRS de 30-40 dias com possibilidade de valores até aos 100 dias, fruto de acumulação excessiva de biomassa (Grady et al., 1999). Em reatores de alto rendimento pode ser aplicada a regra de alcançar um TRS que seja 3 ou mais vezes do dobro do tempo necessário do tipo de microrganismos limitante na reação. Assim considerando períodos duplicados de 4-10 dias para as bactérias acetoclásticas, um TRS que exceda os 20 dias é geralmente aplicado a reatores operando na gama mesófila (Dereli et al., 2012).

A carga orgânica pode ser definida como a quantidade de matéria orgânica fornecida ao reator, por unidade de volume. É um parâmetro importante que afeta a ecologia das comunidades microbianas e o desempenho dos reatores anaeróbios. Este parâmetro integra as características operacionais do reator e biomassa no volume do meio. As sobrecargas orgânicas podem causar a deterioração do desempenho dos reatores anaeróbios, devido à acumulação de AGV, redução do pH, flutuação e consequente perda da biomassa (Dereli et al., 2012). A produção de biogás aumenta com a carga orgânica, até a um ponto em que a metanogénese já não consegue converter todo o ácido acético a metano. Por este facto, deve ser atingido um balanço ideal entre os parâmetros que definem a carga orgânica. Na expressão (3) pode ser visto o método de cálculo:

$$CO = \frac{Q \times CQO_{\text{entrada}}}{V} = \frac{CQO_{\text{entrada}}}{TRH} \quad (3)$$

Em que:

CO = carga orgânica à entrada do reator (kg CQO/(m<sup>3</sup> · d))

CQO<sub>entrada</sub> = concentração de CQO à entrada do reator (kg CQO/m<sup>3</sup>)

## 2.4 Produção de metano

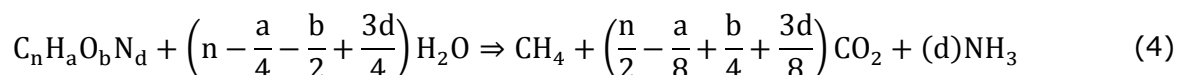
Tal como descrito na secção 2.2, o processo anaeróbio pode ser dividido em duas grandes fases. Numa primeira, as bactérias fermentativas convertem os compostos orgânicos complexos em compostos solúveis e depois em ácidos voláteis de cadeia curta. Na segunda fase, os microrganismos metanogénicos utilizam os produtos fermentados na primeira fase, convertendo-os em metano. A formação de metano é englobada num âmbito mais geral, em concreto a produção de biogás. A composição do biogás produzido durante a digestão anaeróbia varia de acordo com as condições no reator. Durante o início do processo ou em fases de inibição, a composição altera-se rapidamente, bem como se houver mudanças nos compostos orgânicos das correntes de alimentação (Chernicharo, 2007). Em processos conduzidos de forma normal, a composição do biogás reparte-se entre 40-70% em metano, sendo o restante dióxido de carbono, vestígios de amónia, sulfureto de hidrogénio e hidrogénio (Abbasi e Tauseef, 2012). Um trabalho efetuado por Mosquera-Corral et al.

(2001) sobre um efluente pré-tratado de uma indústria de conservas refere que a percentagem de metano ascendia a 80% do biogás em condições anaeróbias, descendo para 60% quando o sistema era operado como unidade de desnitrificação.

A produção de metano pode ser estimada através de dois métodos (Chernicharo, 2007), que se apresentam seguidamente.

#### **2.4.1 Estimativa da produção de metano através da composição química da água residual**

Através do conhecimento da composição do efluente é possível fazer uma estimativa da quantidade de metano produzido, e consequentemente a quantidade de matéria orgânica degradada. A equação estequiométrica de Buswell (4) é utilizada para fazer essa aproximação:



O termo  $C_nH_aO_bN_d$  diz respeito à fórmula química do composto orgânico a degradar através dos processos anaeróbios. A equação apresentada quantifica a produção estequiométrica máxima de metano, desvalorizando a utilização de substrato ou outras vias de conversão orgânica.

#### **2.4.2 Estimativa da produção de metano através de CQO removida**

Uma aproximação alternativa de cálculo pode ser encontrada na expressão (5), que avalia a produção de metano a partir da degradação de CQO:



Tal como a equação sugere, uma mole de metano necessita de 2 moles de oxigénio para a sua oxidação completa em dióxido de carbono e água. A expressão (6) representa a produção teórica de metano por cada grama de CQO removida do efluente:

$$V_{CH_4} = \frac{CQO_{CH_4}}{K(t)} \quad (6)$$

Onde:

$V_{CH_4}$  = volume de metano produzido (L)

$CQO_{CH_4}$  = quantidade de CQO removida do reator e convertida em metano (g CQO)

$K(t)$  = fator de correção para a temperatura do reator (g CQO/L)

$$K(t) = \frac{P \times K}{R \times (273 + T)} \quad (7)$$

Onde:

P = Pressão atmosférica (1 atm)

K = CQO correspondente a 1 mole de CH<sub>4</sub> (64 g CQO/mole CH<sub>4</sub>)

R = constante de gás ideal (0,08206 atm · L/mole · °K)

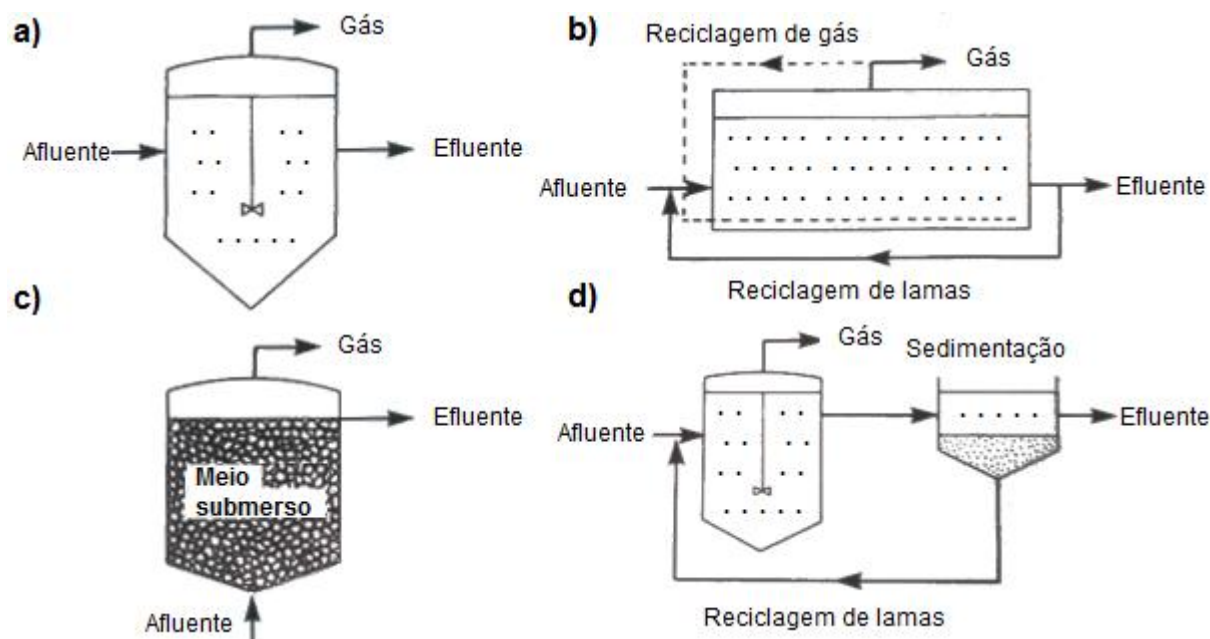
T = temperatura no reator (°C)

## 2.5 Unidades processuais de tratamento

Existe um grande número de processos anaeróbios, que incluem lagoas, filtros e digestores. Estes processos podem ser divididos essencialmente em duas categorias: sistemas de alto rendimento/carga ou de baixo rendimento. O início desta tecnologia foi marcado pela utilização de sistemas de baixo rendimento, em que resíduos sólidos eram depositados em tanques, onde se promovia a decomposição anaeróbia. Atualmente estes sistemas continuam a ser utilizados em países em desenvolvimento e ainda, em países desenvolvidos, como Portugal, nomeadamente através da utilização de fossa sépticas. Tempos de retenção hidráulica superiores a 60 dias (Grady et al., 1999) são comuns nesta tecnologia, daí que não tenha sido uma tecnologia competitiva no tratamento de efluentes, quando em comparação com outras, como os processos aeróbios.

Nos anos 50 do século XX, a constatação de que a decomposição era acelerada através do aquecimento do reator a temperaturas superiores a 35 °C e da utilização de mecanismos de agitação, foi decisiva para a criação da nova categoria denominada de sistemas de alto rendimento. Esta tecnologia sofreu o seu maior desenvolvimento quando em 1969, Young e McCarty introduziram o conceito do filtro anaeróbio (Abbasi e Tauseef, 2012). Nos anos consequentes, assistiu-se ao desenvolvimento de vários sistemas que tentaram desenvolver esta tecnologia.

As tecnologias de tratamento anaeróbio podem igualmente ser divididas em sistemas *flow-through* e *contact systems*. Os sistemas *flow-through* estão associados à digestão de efluentes com cargas orgânicas muito concentradas e elevada quantidade de sólidos não solúveis, tais como lamas de esgoto que tenham uma concentração de sólidos na ordem dos 2-10%. Normalmente para efluentes com estas características, opta-se por reatores de mistura completa, como o representado na Figura 5.a), usados para o tratamento de lamas de esgoto ou o reator pistão (Figura 5.b)) que é mais vocacionado para o tratamento de estrume animal.



**Figura 5** – Representação esquemática de diversos tipos de reatores – Parte I (adaptado de Gray, 2004)

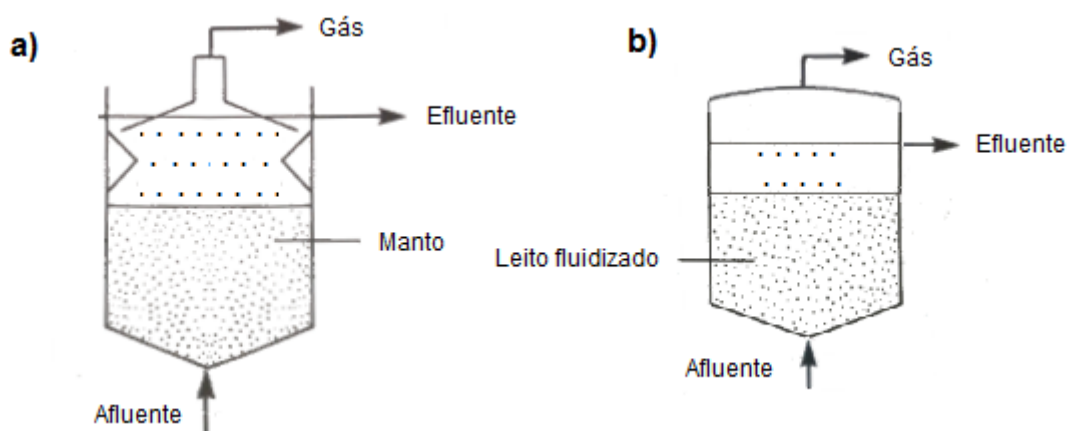
Nos sistemas *flow-through*, o tempo de retenção hidráulico e o tempo de retenção de sólidos são iguais. Devido às baixas taxas de crescimento das bactérias anaeróbias, a redução do tempo de retenção nestes sistemas aumenta o risco de *washout* da biomassa (Alves, 1998). Esta situação pode ser ultrapassada através da utilização de sistemas com retenção de biomassa, em que esta é mantida no interior do reator, tornando-se o TRH independente do TRS. A categoria dos sistemas de contacto encaixa-se nesta situação e destina-se a efluentes com concentrações de sólidos mais reduzidas, que são tratados anaerobiamente através de processos em que o afluente entra em contacto com uma biomassa microbiana ativa que está retida dentro do reator. Nos sistemas de contacto, a biomassa pode ser retida de várias formas, nomeadamente através de granulação, recirculação ou adesão a suportes fixos ou móveis (Iza et al., 1991).

Dado que dentro dos tratamentos anaeróbios, os sistemas de contacto são os mais utilizados no tratamento de efluentes industriais, particularmente da indústria alimentar, optou-se neste trabalho por aprofundar a caracterização desta tecnologia.

O digestor anaeróbio de leito fixo ou filtro anaeróbio consiste numa coluna de enchimento de características muito variáveis, tais como pedras, argila expandida ou plástico, semelhante a filtros percoladores, como o representado na Figura 5.c); de igual modo o leito fluidizado ou expandido pode incorporar um meio de grão fino como a areia (Figura 6.b)). O sistema representado na Figura 5.d) é semelhante ao reator perfeitamente agitado (RPA), estando a biomassa anaeróbia presente sob a forma de flocos suspensos que são recuperados numa câmara de sedimentação e reciclados para o reator principal. Processo



semelhante pode ocorrer num reator único em que a altura do manto de lamas é controlada pelo caudal ascendente de afluente (Figura 6.a)).



**Figura 6** - Representação esquemática de diversos tipos de reatores – Parte II (adaptado de Gray, 2004)

De entre todos estes processos, a aplicação mais popular tem sido o reator anaeróbico de manto de lamas de fluxo ascendente conhecido pelo acrónimo UASB (em inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), totalizando 60% do total de digestores anaeróbios instalados no tratamento de efluentes de origem industrial (IEA, 2001). O processo foi desenvolvido em finais de 1971 pela equipa de Gatze Lettinga na Holanda, e consiste no desenvolvimento de agregados densos, que são mantidos no interior do reator através das suas características de sedimentação e com a ajuda de um separador gás-sólido-líquido (Lettinga et al., 1980). Desta forma evita-se a colocação de um meio de suporte, surgindo grânulos densos com diâmetros que podem atingir 0,1 até 8 mm (Hickey et al., 1991), a partir dos flocos produzidos pela biomassa.

Existem vários exemplos de utilização do reator UASB no tratamento de efluentes derivados da indústria transformadora de peixe. Em Palenzuela-Rollon et al. (2002) foi aplicado este sistema no tratamento de efluentes mistos originários do processamento de atum e sardinhas. Os resultados referem uma remoção de 78% de CQO e uma conversão a metano de 61%, quando era aplicado um caudal de água residual com baixo teor de lípidos (203–261 mg/L, 9% de CQO total). Estes resultados foram obtidos para uma carga orgânica entre 5-8 g CQO/L dia e um TRH de 11-12 h. Relativamente ao teste com elevados teores de óleos e gorduras (47% do total de CQO) os resultados indicam uma remoção de CQO de 92% e 47% de conversão a metano. Os resultados para os elevados teores de lípidos estão contudo dependentes da adsorção de CQO nas superfícies do reator e nas partículas de biomassa. Desta forma, foi sugerida nesse trabalho a utilização de um reator UASB em dois passos.

Puñal e Lema (1999) utilizaram um reator UASB de 380 m<sup>3</sup> no tratamento de efluentes de uma fábrica de conservas. O efluente consistia em cargas orgânicas que variavam entre um mínimo de 1 kg COD/m<sup>3</sup> d e um máximo 4 kg COD/m<sup>3</sup> d. Durante a operação foi utilizado um TRH de 2 dias e mantida uma alcalinidade superior a 3 g CaCO<sub>3</sub>/L, com vista a permitir que a biomassa resistisse a sobrecargas na alimentação. A eficiência do tratamento variou com as características do efluente bruto. Os melhores resultados foram obtidos quando o reator tratou efluentes derivados do cozimento de atum e de mexilhão. Registou-se uma remoção de CQO entre 80 – 95%, para velocidades de ascensão de efluente de 0,7 m/h.

## 3 Caso de estudo – A Poveira

### 3.1 Apresentação da empresa

A “A Poveira” é uma unidade fabril de conservas de peixe fundada em 1938 e localizada na Póvoa de Varzim (Figura 7), uma cidade com forte tradição pesqueira, situada no noroeste de Portugal.



**Figura 7** – Localização da cidade da Póvoa de Varzim

A “A Poveira” possui instalações recentes inauguradas em 2013, localizadas no Parque Industrial de Laúndos, Póvoa de Varzim, sendo atualmente o maior empregador privado do concelho. A “A Poveira” emprega atualmente cerca de 150 pessoas, estando previsto uma expansão das suas instalações, através da criação de três novas linhas de processamento de atum. As exportações representam 50% das vendas da empresa, com o restante a ser comercializado em território nacional. As suas conservas vão desde as espécies mais tradicionais como a sardinha, a cavala e o atum até às ovas, bacalhau ou o polvo.

No interior da fábrica funcionam duas linhas de produção (Figura 8). A primeira tem início na receção do peixe, transporte do pescado para as câmaras de frio e salmoura; posteriormente ocorrem os processos de lavagem, corte e limpeza do peixe, finalizando com o cozimento. A linha II é definida por processos respeitantes ao enlatamento. Desta forma, a primeira etapa é caracterizada pelo acondicionamento do peixe dentro do recipiente e colocação dos respetivos molhos de cobertura (óleo vegetal, tomate, etc.), seguido do processo de cravação (fecho hermético), esterilização e limpeza.



**Figura 8 – Ornanigrama da empresa "A Poveira"**

Além destes três grupos principais que estão englobados na área de produção, existe um outro paralelo, denominado área de qualidade, que entre outras responsabilidades, possui o setor do ambiente.

O pré-tratamento das águas residuais geradas nos diversos processos de fabrico, é desempenhado por uma ETARI localizada numa área exterior da empresa. O efluente será depois lançado num coletor tendo como destino a estação de tratamento de águas residuais (ETAR) do Parque Industrial de Laúndos, da responsabilidade Câmara Municipal da Póvoa de Varzim. Com efeito, a Divisão de Saneamento Básico do Município da Póvoa de Varzim definiu as condições mínimas a respeitar no lançamento de águas residuais para a ETAR do parque industrial de Laúndos. Na Tabela 4 encontram-se presentes os principais parâmetros de admissão.

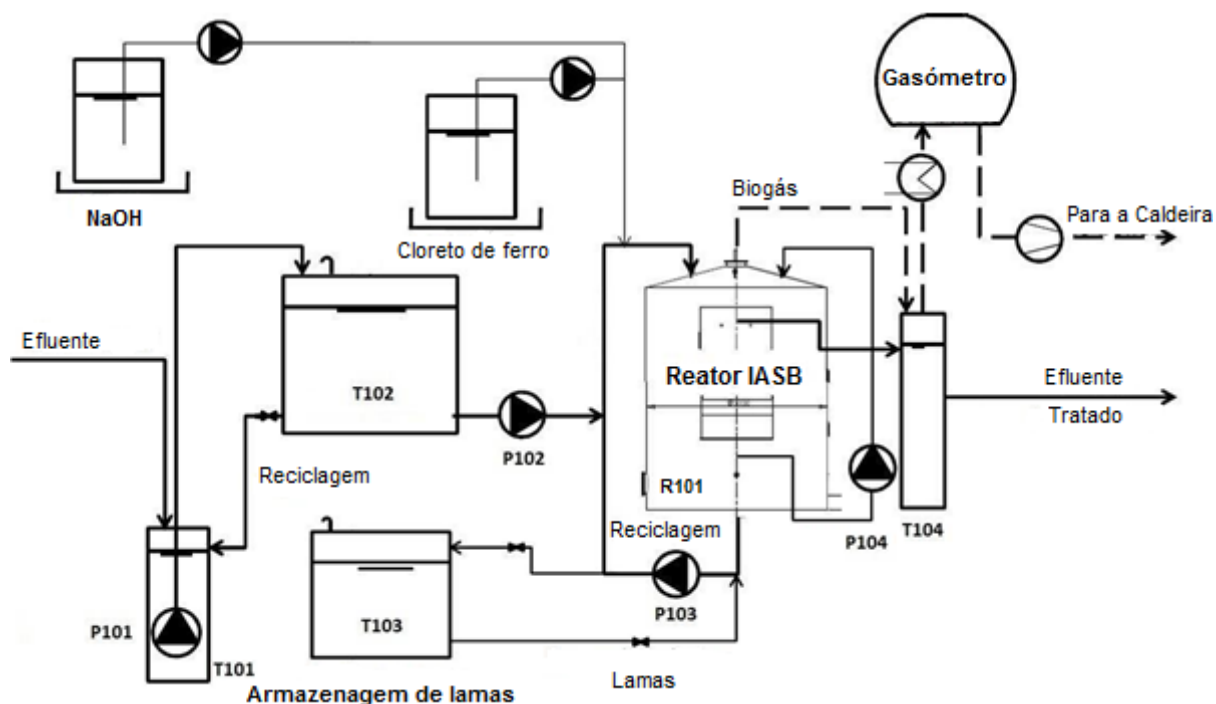
**Tabela 4** – *Parâmetros mais relevantes admitidos pela Divisão de Saneamento Básico do Município da Póvoa de Varzim*

Parâmetro	Unidade	Valor Limite
pH	-	6,5 a 8,5
CQO	mg/L	<2000
CBO <sub>5</sub>	mg/L	<1000
SST	mg/L	<1000
Gorduras	mg/L	<100
Detergentes	mg/L	<3
Cor	Diluição 1:100	Não visível
Temperatura	°C	<35

Convém realçar que o boletim analítico de descarga terá de ser mais completo, nomeadamente com a inclusão das concentrações de azoto (15 mg/L), fósforo (10 mg/L) e cloretos.

### 3.2 ETARI

A ETARI localizada na “A Poveira”, foi construída em 2012 e resulta de um consórcio que engloba três empresas, enquadradas no projeto *Biofatrecovery*. Este projeto, financiado em 50% pela União Europeia, prevê a introdução no mercado do reator IASB, uma tecnologia concebida para o tratamento anaeróbico direto de águas residuais de origem industrial que contenham elevados teores de gordura. Na Figura 9 encontra-se uma representação esquemática do sistema instalado na “A Poveira”, incluindo o reator IASB. Um esquema mais detalhado da instalação é apresentado no Anexo 1 e no sub-capítulo 4.3.



**Figura 9** - Representação esquemática simplificada do sistema implementado na "A Poveira" (Biofat Recovery, 2013)

O sistema pode ser dividido em três fases, que incluem:

- Equalização;
- Tratamento anaeróbio;
- Sistema de biogás.

Na Tabela 5 encontram-se alguns dos principais componentes da estação de tratamento e as suas características.

**Tabela 5 – Características dos principais equipamentos da ETARI**

Componente	Unidade	Tipo	Função	Volume (m <sup>3</sup> )	Caudal (m <sup>3</sup> /h)
T101	Poço	Enterrado	Bombagem	10	-
T102	Tanque	Sobre o solo	Equalização	45	-
T103	Tanque	Sobre o solo	Armazenagem	35	-
T104	Tanque	Sobre o solo	Descarga	10	-
R101	Reator	Sobre o solo	Tratamento anaeróbio	100	-
P101	Bomba	Submersível	Trituração/Alimentação	-	40
P102	Bomba	Parafuso	Alimentação	-	7
P103	Bomba	Parafuso	Recirculação de lamas	-	20
P104	Bomba	Centrífuga	Pulverização	-	10
P201	Bomba	Doseadora	Controlo de pH	-	5E-2
P202	Bomba	Doseadora	Processo de floculação	-	5E-2
G101	Gasómetro	-	Armazenagem	100	-

O processo é controlado por diversos sensores que fornecem a informação e permitem o controlo adequado do tratamento. A instrumentação inclui medidores de nível, de pH, caudais, entre outros. A localização deste equipamento encontra-se representada nas Figuras 20, 21 e 24, bem como no Anexo 1. Estas medições fazem parte de diferentes circuitos de controlo do processo integrados num Controlador Lógico Programável (PLC) definido para a realidade processual em questão. A introdução dos parâmetros de controlo é realizada através de uma interface gráfica de utilizador (GUI) disponível num ecrã tátil e respetivo sistema elétrico (Ambisys, 2012).

### 3.2.1 Equalização

Um dos desafios a ser considerado está relacionado com a produção descontínua de águas residuais. A produção de conservas funciona quase exclusivamente nos dias úteis. Existem várias fontes de efluentes com características distintas e descarregadas em diferentes alturas do período laboral. Para fazer face a estes fatores, e prevenir eventuais picos de descarga, a água residual produzida é encaminhada diretamente para o poço de bombagem (T101), onde se encontra instalado uma bomba submersível (P101), equipada com um triturador. No poço de bombagem está instalado um medidor de nível (LC01) que é constituído por quatro bóias a diferentes alturas. Estas estão definidas, do fundo para o topo como: baixo-baixo (LL), baixo (L), alto (H) e alto-alto (HH).

Além das funções normais da bomba, esta possui um sistema de trituração, que impede a passagem de elementos grosseiros, em particular restos de peixe, a jusante. O efluente será então bombeado para o tanque de equalização (T102).

O tanque de equalização está equipado com três medidores: de temperatura (TC01), de nível (LC02) e de pH (QA01). O medidor de temperatura mede a temperatura em contínuo. O medidor de nível é do tipo ultrassónico e o medidor de pH mede em contínuo, através da utilização de uma sonda e de um transmissor. Ambos estes medidores estão programados para quatro níveis de deteção, iguais aos apresentados para o medidor de nível LC01 (LL, L, H, HH).

O tanque de equalização tem a capacidade de reciclar o efluente de volta, até ao poço T101. Tal função torna-se pertinente devido às elevadas temperaturas das águas residuais provenientes dos processos de cozimento do pescado. Estas temperaturas elevadas não são compatíveis com o tratamento anaeróbio. Com vista à minimização deste problema, o efluente pode ser reciclado através de uma válvula VC101 (Anexo 1). Com esta recirculação, além da uniformização da temperatura, consegue-se igualmente a mistura do efluente e respetiva equalização da sua qualidade, através da prevenção de picos de carga orgânica excessivos.

O tanque de equalização tem duas conexões flangeadas em diferentes cotas a partir das quais a bomba de parafuso P102 pode bombear a água residual para o reator IASB. Esta bomba é do tipo parafuso excêntrico, sendo o caudal a transferir determinado pelo nível medido no tanque T102. As diferentes alturas de bombagem foram pensadas de forma a limitar caudais com cargas orgânicas em excesso no reator. Na parte inferior do T102 é expectável que se assista à sedimentação de sólidos, ao contrário das zonas superiores, nas quais se espera que venha a predominar a presença de óleos e gorduras. Caso se pretenda alimentar o reator com cargas orgânicas superiores, deve-se usar o ponto de aspiração à cota mais elevada; se o objetivo for a alimentação de um afluente com características mais simples, deve-se optar pelo ponto de aspiração inferior. Por fim, a bomba P102 contém um variador de velocidade manual que permite adaptar o caudal transferido. Em alternativa existe a possibilidade de colocar a bomba em modo automático. Esta bomba é do tipo parafuso excêntrico, sendo o caudal a transferir determinado pelo nível medido no tanque T102.

A bomba P201 é responsável pelo doseamento de soda cáustica (NaOH), para regularização do pH. A injeção no afluente ocorre em linha, durante o percurso entre o T102 e o reator IASB.



### 3.2.2 Tratamento anaeróbio

O reator IASB (Figura 10) é o principal elemento do sistema, sendo responsável pela fase do tratamento anaeróbio. O reator IASB pertence à categoria de tratamento anaeróbico de alto rendimento de águas residuais industriais com elevada concentração de gordura e tem fundamentos semelhantes ao reator UASB. O seu desenvolvimento surgiu da constatação de que lamas anaeróbicas possuem elevadas eficiências na produção de metano a partir de AGCL que permaneceram adsorvidos na respetiva biomassa anaeróbia. A eficiência desta tecnologia foi comprovada num reator com alimentação contínua ascendente de um efluente contendo ácido oleico ( $C_{18}$ ) (Picavet e Alves, 2013). Relativamente a outros métodos mais convencionais, o reator IASB destaca-se pelas seguintes características (Picavet e Alves, 2013):

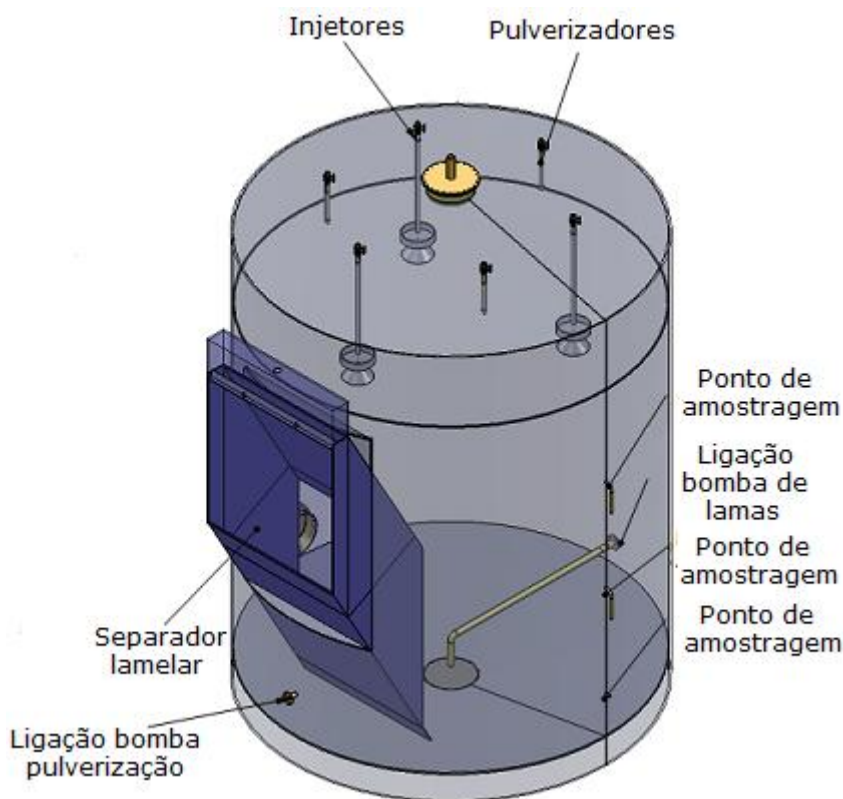
- Aumento da área de contacto entre a biomassa e os AGCL para aperfeiçoar a adsorção dos mesmos, já que a adsorção é o primeiro passo para que haja uma conversão eficaz dos AGCL a biogás;
- Utilização da flutuação como principal técnica de retenção da biomassa, porque a flutuação induzida dos AGCL é a principal razão pelo qual os AGCL são removidos à entrada do tratamento anaeróbio biogás;
- A gordura é tratada diretamente no reator, sendo por isso desnecessária a presença de mecanismos de pré-tratamento;
- Inexistência de peças mecânicas incluídas no reator, reduzindo-se o custo de manutenção;
- Maximização da produção de energia renovável, na forma de biogás, devido à conversão direta de gordura em biogás.

O reator IASB incorpora assim duas técnicas distintas de separação, com a finalidade de manter as lamas anaeróbicas no interior do reator, nomeadamente a flutuação e a sedimentação.

A partir do momento que os compostos lipídicos, em especial os AGCL aderem às partículas de biomassa, é induzida a flutuação, bem como a criação de uma camada flutuante no topo do reator. De seguida, assiste-se à degradação lenta dos AGCL, prevendo-se a sedimentação da lama envolvida no processo. A lama depositada será depois bombeada e misturada com as águas residuais afluentes.

A mistura é obtida através da combinação do afluente do tanque T102 com lamas recicladas bombeadas pela bomba P103 e serve para incrementar o contacto entre as lamas sedimentadas e a água residual. A bomba P103 de parafuso excêntrico possui caudais de bombagem variáveis, atingindo um máximo de 20 m<sup>3</sup>/h. A injeção ocorre no topo do reator, através de um sistema de distribuição constituído por três pontos. As linhas de

injeção possuem válvulas de controlo que permitem uma injeção sequencial e um controlo do processo adequado, conforme as necessidades de mistura. Mistura adicional é assegurada pela produção do biogás, através da movimentação ascensional. Assim, evita-se a utilização de um compressor de biogás ou ventilador para misturar os conteúdos do reator.



**Figura 10** – Representação esquemática do reator IASB (cedido por Ambisys)

O reator está equipado com um decantador de placas inclinadas (TPS – *tilted plate separator*) de 35 m<sup>2</sup> que evita a eliminação da biomassa. Este degrau de separação é do tipo lamelar, e cria uma zona hidrodinâmica morta entre este e o fundo.

A água tratada no reator passa através do separador lamelar, através de deslocação gravítica, tendo como destino o tanque T104. O tanque T104 de descarga tem uma capacidade volumétrica de 10 m<sup>3</sup>; possui um tambor de desgaseificação que encaminha o biogás para o respetivo sistema, e um medidor de pH.

O biogás produzido pela digestão anaeróbica sai do reator pelo topo. A produção de biogás e a presença de AGCL podem levar à produção de espuma. Com vista o controlo da espuma e para humedificação da camada superior, o reator está equipado com pulverizadores de água no topo. Para a pulverização é utilizada água residual tratada, recolhida na zona entre o separador e o fundo do reator ou no tanque de efluente T104. Este processo é realizado através da bomba P104, de características centrífugas e com uma capacidade de 10 m<sup>3</sup>/h.

No total existem três pulverizadores temporizáveis e com possibilidade de injeção sequencial e de dosagem de soda cáustica no processo.

Resumindo, pode assumir-se a divisão do reator em 5 secções (Ambisys, 2012):

- *Head Space*, a zona onde o biogás é recolhido e onde existe a possibilidade de pulverização para controlo de espuma em excesso;
- Zona de lamas flutuantes, ocorre no topo do reator a mistura de águas residuais, e onde a mistura de água residual e lamas com gordura é recolhida para degradação inicial;
- Zona de mistura na parte central do reator, onde ocorre a separação entre as lamas sedimentáveis e flutuantes;
- Zona de deposição de lamas na parte inferior, na qual as lamas são removidas com recurso a um *manifold* de aspiração;
- Separador lamelar, através do qual a água é descarregada.

As lamas produzidas são armazenadas no reservatório T103 com uma capacidade de 35 m<sup>3</sup> e equipada com um medidor de baixo e alto nível. Esta lama, tal com anteriormente descrito, pode ser utilizada na mistura com o efluente, seja em substituição, ou em reposição da biomassa existente no interior do reator.

### 3.2.3 Sistema de biogás

O biogás é recolhido no reator R101 e no tanque de efluente T104, sendo encaminhado para um permutador de calor H101, onde é arrefecido até que a humidade seja inferior a 1%. Simultaneamente, com a humidade é removido o H<sub>2</sub>S, tornando possível o aproveitamento do biogás na caldeira. A remoção do sulfureto de hidrogénio é necessária, de forma a evitar a corrosão da caldeira, compressor e do gasómetro. A corrosão dos metais ocorre em qualquer equipamento que utilize metano, contudo o H<sub>2</sub>S acelera esta transformação. Apesar da concentração de H<sub>2</sub>S ser controlada no reator IASB através do valor do pH, a remoção de vapor de água possibilita remoção adicional deste gás. O H101 tem uma área de permuta suficiente para arrefecer até 50 m<sup>3</sup>/h de biogás, com um caudal de água de arrefecimento correspondente a 1 m<sup>3</sup>/h.

A água de refrigeração do sistema pode ser ativada manualmente, de forma a evitar o seu consumo excessivo. Existe ainda uma válvula solenoide que atua consoante a deteção de biogás. O biogás é armazenado num gasómetro de dupla membrana, com 50 m<sup>3</sup> de capacidade e a uma pressão de 50 mbar. O gasómetro está equipado com um medidor ultrassónico de nível, que permite aferir o volume ocupado e o controlar o compressor C101 (Anexo 1). O compressor fornece um caudal máximo de 50 m<sup>3</sup>/h para a caldeira, a uma pressão de 50 mbar.



## 4 Monitorização do Efluente e Levantamento de Problemas

### 4.1 Materiais e métodos

Na "A Poveira" foi estabelecido um pequeno laboratório com diversos equipamentos, entre os quais se incluem um espectrofotómetro (Spectroquant® NOVA 30A, Merck Millipore, Darmstadt, Germany), um termoreator (Spectroquant® TR 320, Merck Millipore, Darmstadt, Germany), uma balança de precisão digital (Pioneer TM PA214, OHAUS®, Parsippany, USA) e uma microcentrífuga (Micro Star 12, VWR®, Pennsylvania, USA).

#### 4.1.1 Caudal, pH e condutividade

O caudal produzido diariamente foi quantificado mediante a utilização de um caudalímetro eletromagnético (da marca ABB) representado na Figura 20 pelo código FC01, localizado entre o tanque T102 e o reator IASB. Relativamente ao pH, este foi medido através da utilização de um eléctrodo ligado a um medidor de pH portátil (VWR pH110). Por fim, a condutividade a 20°C foi determinada através de uma sonda de condutividade e de um medidor portátil de condutividade (VWR CO310).

#### 4.1.2 CQO

A quantificação de CQO foi realizada através da utilização de dicromato de potássio num tubo de digestão (Anexo 3). A concentração de iões  $\text{Cr}^{3+}$  verdes foi determinada fotometricamente. O kit de teste foi colocado no termoreator a 148 °C, durante 2 h. O procedimento é correspondente à ISO 15705 e análogo à EPA 410.4 e APHA 5220 D. A partir do 27º dia de monitorização, devido ao fim dos *kits* originais, foi utilizado outro método de aferição, que consistia numa diluição 1:10 da amostra de água residual.

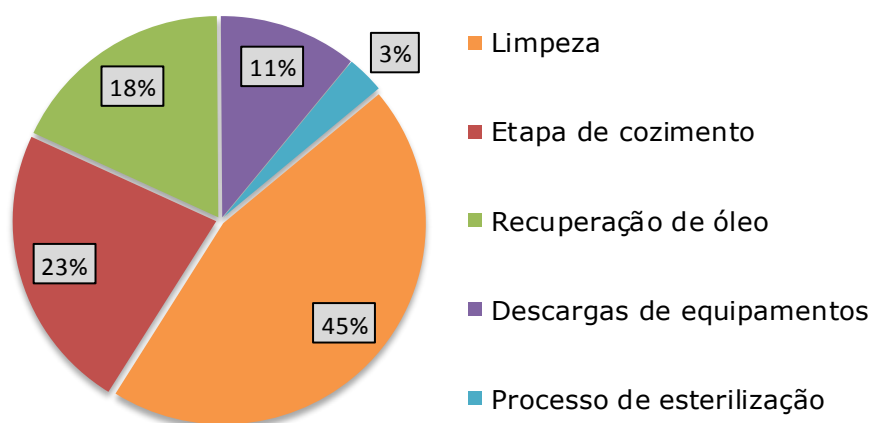
#### 4.1.3 Temperatura e Sólidos suspensos totais (SST)

A temperatura foi registada à entrada do tanque T102 e à saída do reator, mediante a utilização da função secundária do medidor de pH ou do medidor de condutividade. Os SST foram determinados por gravimetria, pelo método APHA 2540 B, pela filtração a vácuo, através de um filtro com capacidade de retenção de partículas até 1,2 µm.

## 4.2 Caracterização do efluente

### 4.2.1 Fontes de águas residuais

A caracterização de um efluente desta natureza nem sempre é acessível, devido ao volume e concentrações de poluentes sofrerem flutuações assinaláveis. Os valores estão dependentes de muitos fatores, como a composição do peixe, aditivos usados (óleo, salmoura, tomate, etc), processos utilizados e fontes de água utilizadas nesses processos. A Figura 11 apresenta uma estimativa das diversas fontes de águas residuais. Estas resultam de previsões efetuadas com base num trabalho efetuado nesta unidade fabril em 2014.



**Figura 11** – Estimativa da contribuição de diversas fontes de águas residuais (Alves, 2014)

O processo de transformação de peixe dá origem a várias correntes de águas residuais que estão enumeradas na figura anterior. O processo de lavagem do pescado é realizado em duas fases que dão origem a uma linha única. Nem todas as fontes de água residual são descarregadas na ETARI. O caudal produzido no processo de salmoura é desviado para um reservatório (uma cisterna faz a recolha para tratamento externo uma vez por mês), devido às elevadas concentrações salinas. Falta realçar que o processo de cozimento é aquele que apresenta teores de óleos e gorduras mais elevados.

### 4.2.2 Composição química

Optou-se por apresentar os valores (Tabela 6) para a composição química, obtidos num estudo efetuado nesta unidade juntamente com os valores médios obtidos na secção 4.2.3, comparando-os com os da literatura.

**Tabela 6 - Características de efluentes do processamento de peixe**

	<b>Atum</b>	<b>Sardinha</b>	<b>Cavala</b>	<b>Limpeza/Lavagem</b>
<b>pH</b>	5,7 - 7,4 Technical Report Series FREMP (1994)	6,3 <sup>1</sup> 6,2 - 6,3 Azad et al. (2001)	-	6,4-8,3 Achour et al. (2000)
<b>CBO (mg/L)</b>	500-1550 Carawan e Chambers (1979)	3567 (Alves, 2014) 9200 Economopoulos (1993)	-	2800-21400 Achour et al. (2000)
<b>CQO (mg/L)</b>	1300-3250 Carawan e Chambers (1979)	5984 <sup>1</sup> 32000-63000 Azad et al. (2001)	-	5551-34723 Achour et al. (2000)
<b>COD (mg/L)</b>	-	559 (Alves, 2014) -	-	-
<b>SST (mg/L)</b>	500 Carawan (1991)	2791 <sup>1</sup> 5400 Economopoulos (1993)	-	200-6100 Achour et al. (2000)
<b>SSV (mg/L)</b>	-	732 (Alves, 2014) -	-	-
<b>O&amp;G (mg/L)</b>	2834 Prasertsan et al. (1994)	4800 (Alves, 2014) 1700 Economopoulos (1993)	-	1145 Achour et al. (2000)
<b>N<sub>total</sub> solúvel (mg/L)</b>	703 Prasertsan et al. (1994)	228 (Alves, 2014) ≈ 10 Azad et al. (2001)	-	440 Achour et al. (2000)
<b>P<sub>total</sub> (mg/L)</b>	44 Prasertan et al. (1994)	242 (Alves, 2014) 125-225 Azad et al. (2001)	-	50 Achour et al. (2000)

1 – Valor médio obtido nas amostras analisadas durante o período de monitorização (ver subsecção 4.2.3)

Através do valor de CQO obtidos, calcularam-se as necessidades nutricionais tendo em conta a expressão (1) descrita na secção 2.3.1. Dados utilizados e resultados obtidos encontram-se na Tabela 7:

**Tabela 7 – Necessidades nutricionais para o tratamento anaeróbico**

Elemento	S <sub>0</sub> (g/L)	Y (g SSV/g CQO)	N <sub>bac</sub> (g/g SSV)	SST/SSV	N <sub>n</sub> (g/L)
Azoto (N)			0,065		0,022
Fósforo (P)			0,015		0,005
Enxofre (S)	5,940	0,05	0,010	1,14	0,003
Potássio (K)			0,010		0,003
Magnésio (Mg)			0,004		0,001
Cálcio (Ca)			0,003		0,001

As necessidades nutricionais de N, P, S, K, Mg e Ca são, com base na Tabela anterior, respetivamente: 22 mg/L, 5 mg/L, 3 mg/L, 3 mg/L, 1 mg/L e 1 mg/L. Todos estes valores são assegurados pelos nutrientes da água residual, através dos valores obtidos nas Tabelas 5 e 7. Sendo estes 228 mg/L de azoto, 242 mg/L de fósforo, 130 mg/L de enxofre, 141 mg/L de potássio, 133 mg/L de magnésio e 320 mg/L de cálcio.

A razão CQO:N:P para estas necessidades nutricionais é 1170:4:1, tendo em conta um rendimento celular baixo, segundo enunciado em 2.3.1. No cálculo da razão com base na caracterização química, obteve-se uma relação CQO:N:P = 1000:40:40. Esta relação indicia valores de N e P acima das relações recomendadas supracitadas. O valor de enxofre ultrapassa inclusive o valor do azoto. Dado que as relações para a assimilação bacteriana entre azoto e fósforo, referidas na subsecção 2.3.1 situam-se entre 1/7 a 1/5, é de esperar que se verifique a acumulação de sulfatos no reator.

Na Tabela 8 apresenta-se a composição química da amostra de efluente, relativa a um conjunto de iões.



**Tabela 8 – Composição iónica do efluente bruto na "A Poveira" (Alves, 2014)**

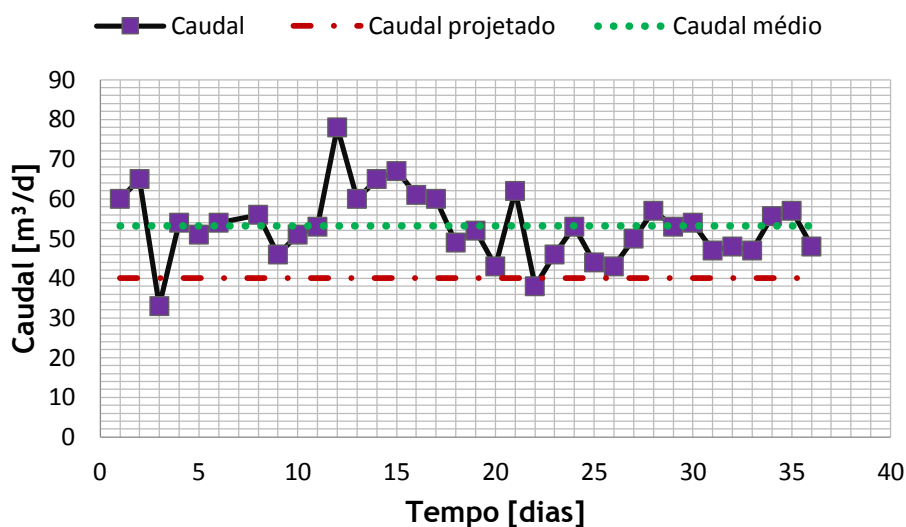
Catiões	Li <sup>+</sup> (mg/L)	<LD	Aniões	F <sup>-</sup> (mg/L)	55,5
	Na <sup>+</sup> (mg/L)	3149,2		Cl <sup>-</sup> (mg/L)	3747,4
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	117,4		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	23,8
	K <sup>+</sup> (mg/L)	141,9		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	130,3 ± 12,3
	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	132,6		Br <sup>-</sup> (mg/L)	<LD
	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	320,0		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	69,3
LD – Limite de detecção				PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	157,9

Relativamente ao potencial tóxico, o valor registado para o catião Ca<sup>2+</sup> não indicia carácter inibitivo na biomassa, apesar de não se encontrar no intervalo definido para a estimulação bacteriana. Para o magnésio o seu valor não apresenta inconvenientes para a comunidade bacteriana, estando dentro do limite em que se considera haver uma estimulação do crescimento. O potássio por seu lado apresenta valores que podem induzir falta deste elemento no reator, já que se encontra ligeiramente abaixo do mínimo, sem contudo estar muito desfazado dos valores recomendados. A concentração de sódio é assim aquela que se destaca, devido aos elevados valores registados, aproximando-se muito dos valores em que possa existir uma inibição moderada. Em Anchou et al. (2000) surge descrito que o efluente gerado no processo de cozimento apresentava uma elevada concentração de cloreto de sódio. Não obstante, este valor não põe em causa a biomassa. Resumindo, os iões analisados revelam uma concentração salina compatível com os requisitos para o tratamento anaeróbio.

Relacionando os dados da Tabela 8 com o valor de CQO chega-se à razão CQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, superior a 10, o que segundo a subsecção 2.3.4 não indicia carácter inibitório dos sulfuretos na população microbiana.

#### 4.2.3 Registo de valores

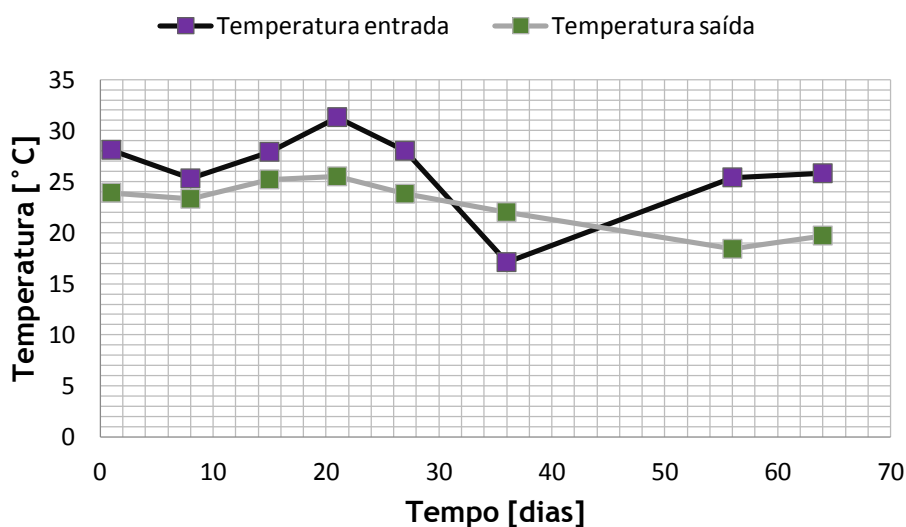
Na Figura 12 encontra-se representada a evolução dos caudais durante o período de monitorização, que decorreu entre novembro de 2014 e janeiro de 2015.



**Figura 12** – Caudal diário afluente ao reator e comparação com o caudal médio e de projeto

No gráfico apenas surgem representados os dias úteis de laboração. É visível no gráfico que os valores dos caudais sofrem fortes variações entre os vários dias registados. Tais variações são indicativas da natureza irregular de produção de águas residuais, característica deste tipo de indústria. Relativamente aos valores apresentados constata-se que os valores são muitas vezes superiores ao caudal projetado de 40 m³/d, chegando a atingir um máximo de 78 m³/d, para um valor médio de 53 m³/d.

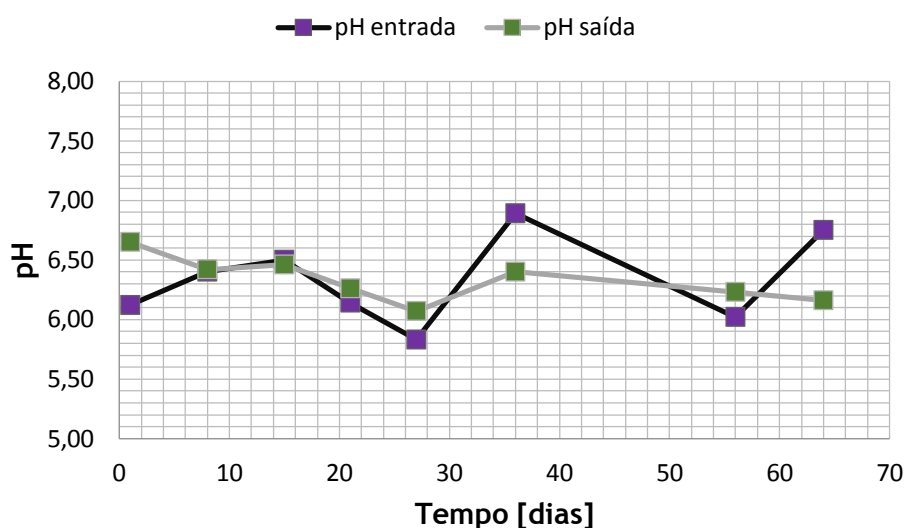
Na Figura 13 são apresentados os valores para a temperatura, obtidos durante o período de monitorização.



**Figura 13** – Temperaturas do efluente à entrada e saída do reator

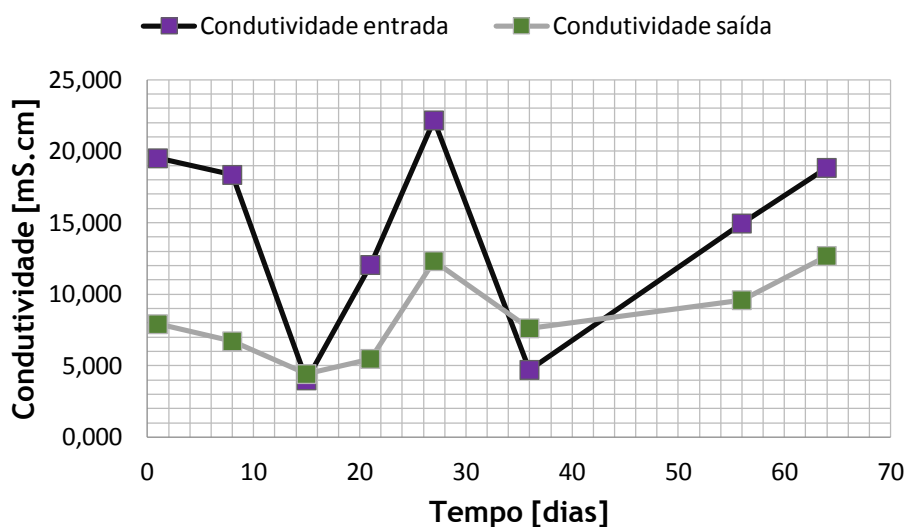
Os valores registados evidenciam uma temperatura superior à entrada do reator, em relação à saída. A temperatura do afluente bruto no poço de bombagem T101 tem uma variação que pode ir dos 20 até 80 °C (Ambisys, 2012). Do ponto de vista do tratamento os valores de saída podem ser considerados baixos, tendo como referência o explicitado no subcapítulo 2.3.2. Para as temperaturas obtidas pode-se constatar que o reator opera na gama mesófila durante a maior parte do período monitorizado, baixando posteriormente até valores perto da gama psicrófila. O abaixamento da temperatura a partir do dia 20 pode dever-se às temperaturas ambientes reduzidas, características dessa altura do ano. A análise foi contudo efetuada no efluente de saída num ponto que pode não demonstrar com total rigor as temperaturas ocorridas no interior do reator, sendo expectável que estas sejam um pouco superiores.

Na Figura 13 encontra-se representada a variação dos valores do pH, tanto à saída como à entrada do reator IASB.



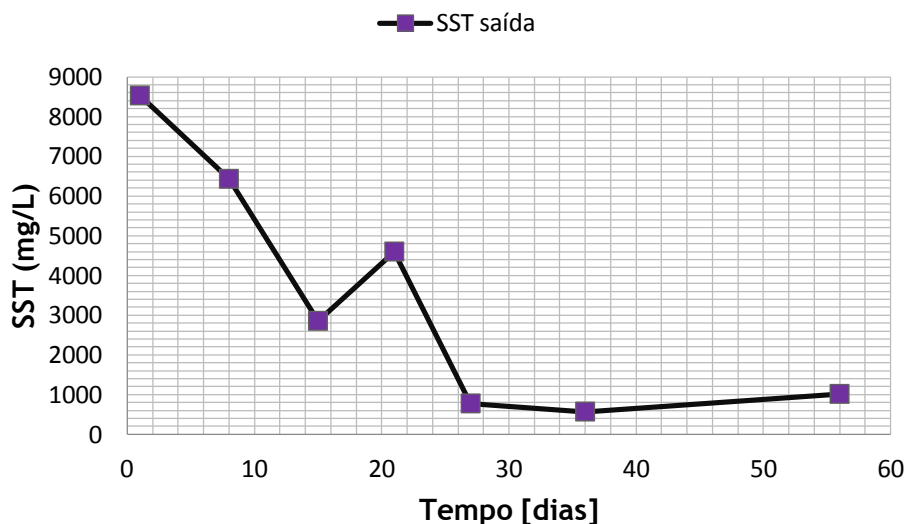
**Figura 14** – pH do efluente à entrada e saída do reator

O pH tanto do afluente como do efluente não registaram variações significativas, apresentando valores de entrada entre 5,83 - 6,89 e para a saída do reator valores entre 6,07 - 6,65. Tal como seria de esperar o pH à entrada apresenta variações superiores do que à saída. O pH de saída pode ser considerado baixo em particular para os organismos da fase final da digestão anaeróbia, como os metanogénicos.



**Figura 15** – Valores de condutividade à entrada e saída do reator IASB

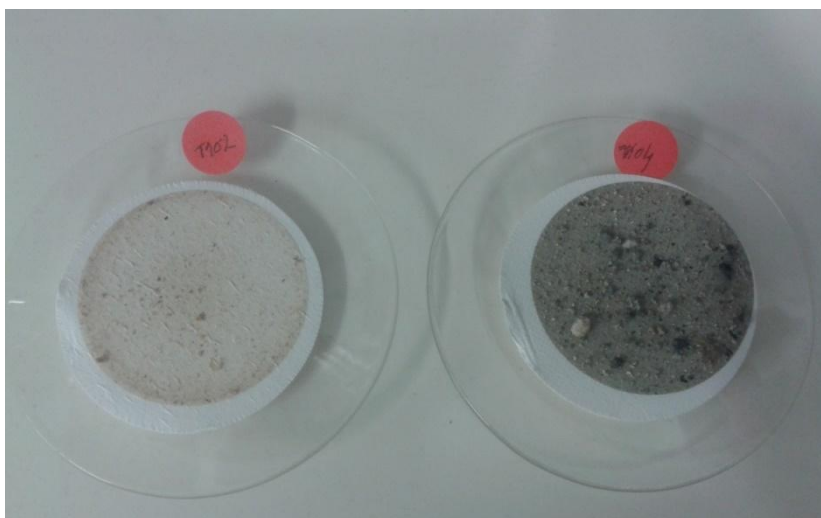
A variação da condutividade (Figura 15) fornece informações acerca do conteúdo iónico da água. Relativamente aos valores, pode considerar-se que estes estão dependentes dos valores de pH; assim, o valor máximo obtido no dia 27, correspondeu ao valor mínimo de pH. A utilização de soda cáustica para elevar o pH faz aumentar o conteúdo salino, através do aumento da concentração de  $\text{Na}^+$ .



**Figura 16** – Variação da concentração de SST no efluente de saída

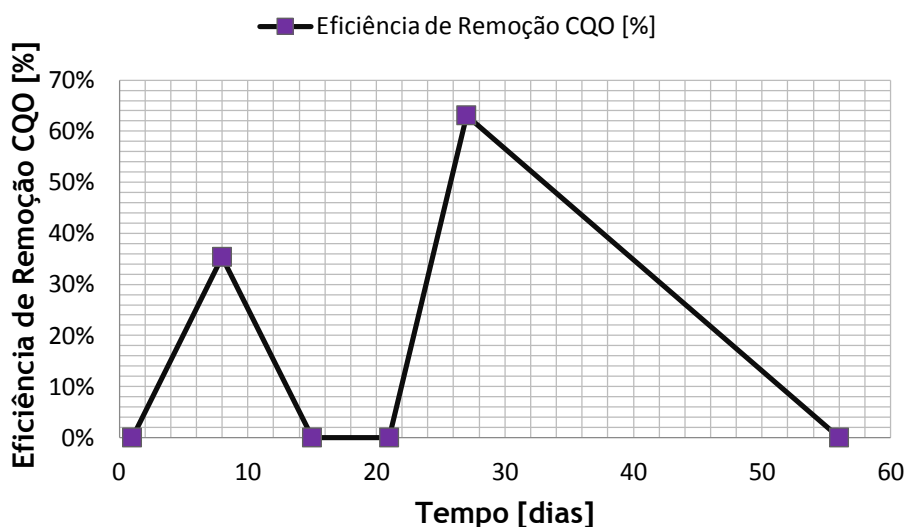
No início do período de monitorização assistiu-se a fenómenos assinaláveis de perda de biomassa (Figura 17), daí que os sólidos à saída sejam bastante elevados. Com a evolução da monitorização, os SST foram diminuindo para valores entre os 500-1000 mg/L. Este facto deve-se à perda progressiva da biomassa, pelo que no final do período de monitorização a quantidade de biomassa no reator era significativamente inferior. Inspeções

visuais identificaram que a cor do afluente era muito semelhante à do efluente, a partir do dia 21 do gráfico.



**Figura 17** – Aspeto dos SST após secagem, à esquerda amostra recolhida no T102 e à direita amostra recolhida à saída do reator

Presente na Figura 18 encontra-se a evolução da remoção de CQO no efluente.

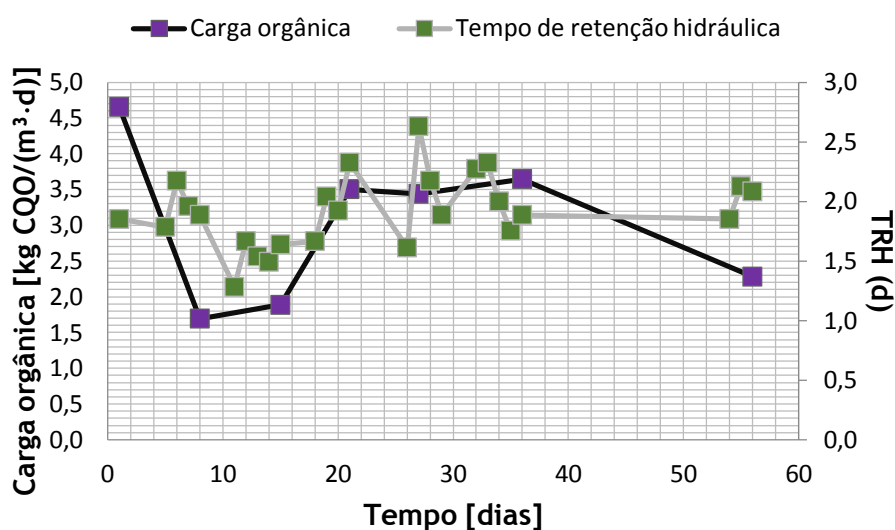


**Figura 18** – Percentagem da remoção de CQO no tratamento anaeróbio

A eficiência de remoção de CQO variou entre 0% e 63%. As amostras foram retiradas num ponto localizado entre o tanque de equalização T102 e o reator R101, com o ponto de amostragem de saída a localizar-se a jusante do reator. Os valores baixos de remoção de CQO podem dever-se aos já citados fenómenos de perda de biomassa. O valor mais alto de remoção correspondeu ao dia em que se verificou um decréscimo significativo de SST. Uma explicação complementar em relação aos valores de CQO à saída serem mais elevados do que à entrada deve-se com o tipo de análise efetuada. Dado que a eficiência de remoção foi

calculada a partir da CQO solúvel, é expectável um aumento deste parâmetro à saída. A etapa da hidrólise contribui para a conversão de material particulado em solúvel. Com efeito, não havendo um processo anaeróbio desenvolvido o suficiente para completar todo o processo de mineralização e em particular a utilização do material dissolvido. Sendo assim, os valores de eficiência podem demonstrar uma análise inadequada.

A carga orgânica aplicada ao reator e o tempo de retenção hidráulico no reator IASB encontram-se representados na Figura 19.



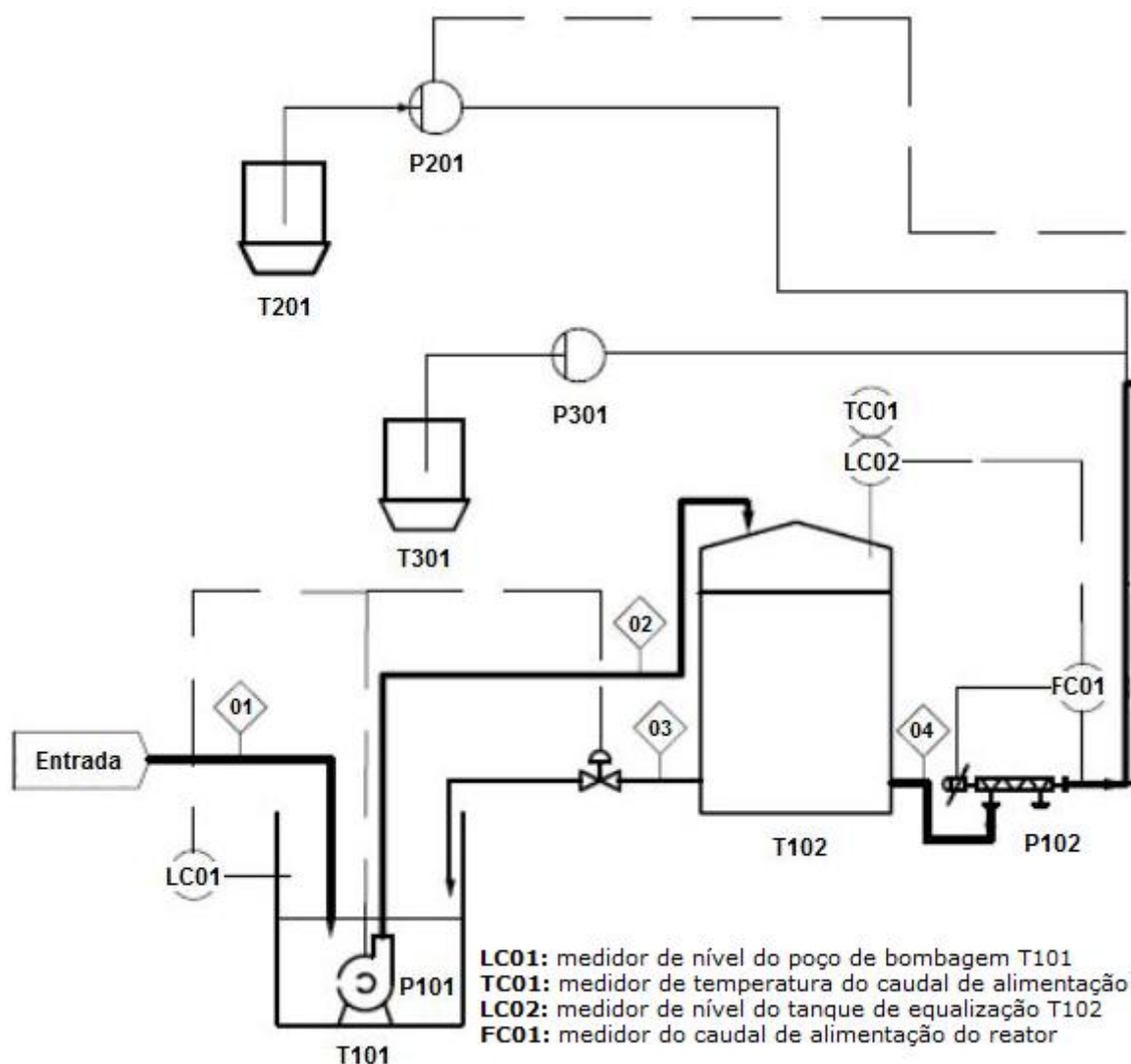
**Figura 19** – Carga orgânica aplicada ao reator IASB e Tempo de retenção hidráulica no reator

Os parâmetros acima representados apresentam o valor do caudal como variável em comum. O valor médio para o TRH no reator é de 1,93 d. As cargas orgânicas apresentaram uma variação entre 1,7 e 4,7 kg CQO/(m³·d).

## 4.3 Identificação e descrição de problemas de funcionamento

### 4.3.1 Equalização

Na Figura 20 estão representados os equipamentos constituintes da zona de equalização, em especial o poço de receção (T101) e o tanque de equalização (T102).



**Figura 20 - Etapa de equalização**

A bomba P101, do tipo submersível trituradora, funciona sem problemas no que se refere à trituração de sólidos, no entanto o seu funcionamento tem sido comprometido em relação ao caudal bombeado que pode nem sempre ser o mais adequado. Este desfasamento deve-se, como anteriormente referido, à inexistência de uma separação inicial de gorduras, e esta tende a acumular-se à superfície do poço. Nos períodos de produção da fábrica, o lançamento de águas residuais, nomeadamente aquelas de temperaturas mais elevadas, consegue de alguma forma atenuar o problema, pois a gordura sofre emulsão. Verifica-se, contudo que nos períodos em que não existe produção de águas residuais (fim de semana ou outras paragens), a gordura solidifica, sendo especialmente prejudicial para os medidores de nível (LC01). Esta camada compacta pode atingir em algumas situações uma espessura de 20 a 30 cm. No Anexo 1 está presente uma imagem ilustrativa desta situação. Em consequência, os medidores de nível passam informação distinta da altura real de águas residuais. Atualmente este problema é mitigado através da remoção manual da camada flutuante de óleos e gordura. Esta remoção não é adequada, pois é uma operação

que além de apresentar algum risco de segurança devido ao perigo de queda, constitui uma atividade com características desagradáveis para o seu executante, devido a odores e presença de vapores. Outra das opções passíveis de realização é a limpeza com jatos de água dos medidores de nível, com vista a eliminação dos sólidos envolventes.

A bomba P101 tritura idealmente restos de peixe, no entanto verifica-se a presença de outros sólidos não orgânicos como luvas, resíduos de madeira, plásticos e fibras de vassoura resultantes do processo de limpeza. A presença destes detritos tem afetado alguns dos elementos do sistema a jusante do poço de receção.

Para finalizar, pode apontar-se a inexistência de uma saída alternativa de águas residuais, i.e. *bypass*, para o caso de descarregamento de picos de descarga, operações de manutenção a jusante do poço ou falha dos equipamentos de bombagem, durante os períodos de produção.

O tanque T102 de equalização possui algumas deficiências no processo de mistura, devido a problemas no sistema de recirculação entre o tanque e o poço de receção (circuito 3 da Figura 21). Verifica-se o entupimento da linha de recirculação que une esses dois pontos, devido à acumulação de gorduras solidificadas. A desobstrução desta linha de descarga não pode ser feita neste ponto devido à impossibilidade de proceder-se à abertura da tubagem. Assim a única solução atual é o vazamento completo do tanque e posterior remoção da gordura.

A bomba P102 apresenta problemas quando o caudal a bombear possui gordura solidificada, desferrando com frequência ou quando existem problemas com o medidor de nível LC02 (descrição no subcapítulo 5.2.3).

Outro dos problemas apontados é a possível inundação do poço de bombagem (T101) e do tanque T102, decorrente da paragem da bomba P102. Em caso de falha elétrica o sistema de controlo automático da ETARI bloqueia por segurança a bomba P102, quando não há ar comprimido. A bomba só reatará o seu funcionamento após ativação no painel de controlo pelo operador no local, pelo que na ausência de verificação, existe possibilidade de transbordo do tanque de equalização. Aliado a esta situação, a ETARI não possui bombas de reserva, que em caso de avaria prolongada põe em causa todo o processo de tratamento.

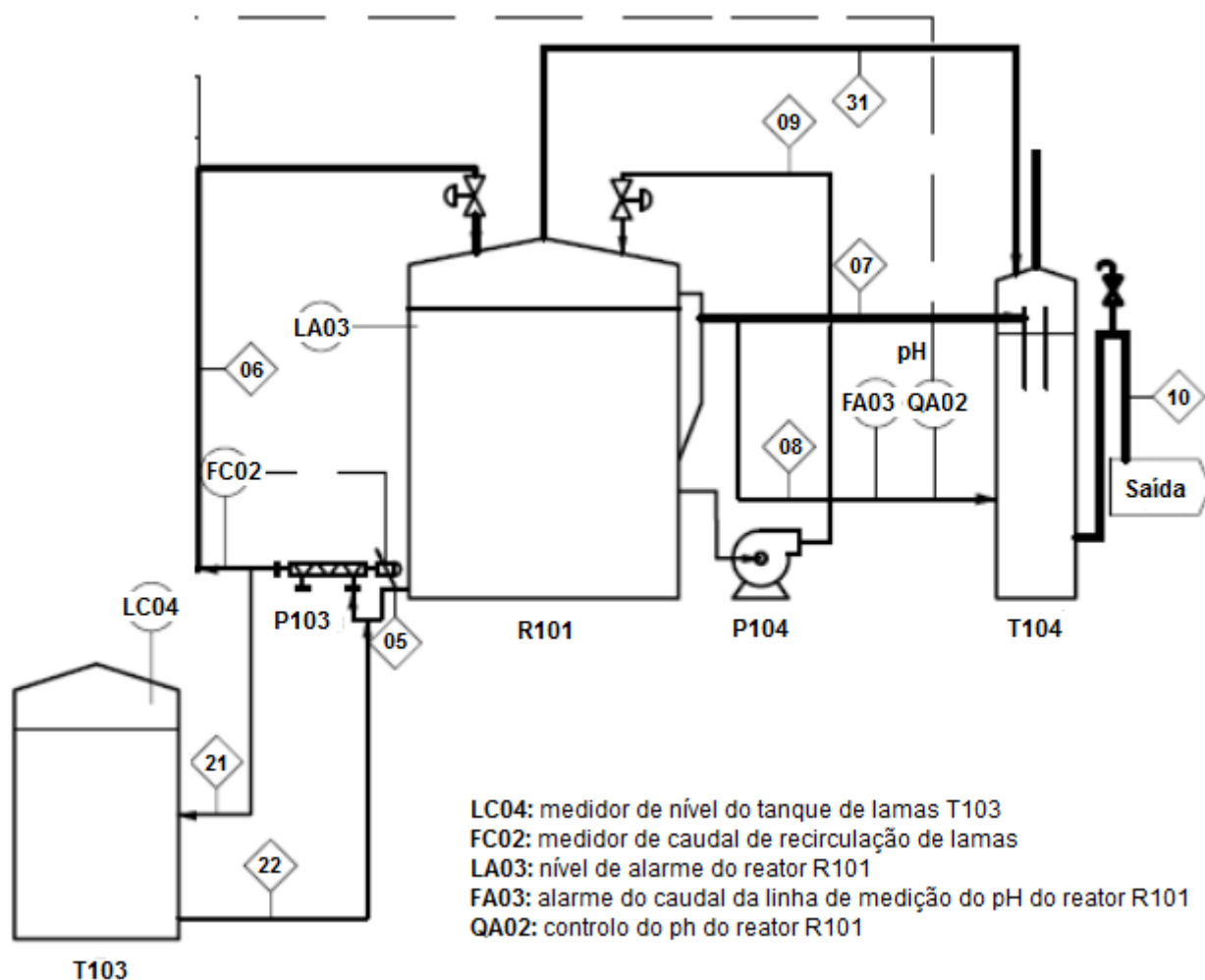
Os tanques T201 e T301 representados na figura, dizem respeito em ordem, à soda cáustica para correção do pH e à de cloreto de ferro para o processo de coagulação/floculação. Relativamente ao primeiro, existe um medidor de pH (QA01) localizado no T102 (não representado) que apresenta deficiências de funcionamento, nunca tendo inclusivamente funcionado. Desta forma, o doseamento de soda cáustica tem sido feito com base no medidor de pH QA02 (Figura 21) colocado a jusante do reator. O doseamento pode estar a ser condicionado, devido ao facto de a quantificação do pH ser referente ao efluente



clarificado, existindo a possibilidade de desfasamento entre a alcalinidade a adicionar e a necessária para a neutralização.

#### 4.3.2 Tratamento anaeróbio

O reator R101 (Figura 21), sendo o principal elemento do sistema, é aquele no qual a identificação dos problemas é mais importante. Não obstante, encontram-se problemas que são transversais a toda a instalação. Uma vez mais a gordura é problemática, neste caso, a sua solidificação, pois provoca congestionamento na conduta (circuito 8) localizada no topo do reator. Esta conduta é responsável pela saída do efluente clarificado para o T104.



**Figura 21** - Representação esquemática do reator IASB, tanque de lamas e tanque de descarga

A entrada do efluente bruto dá-se no topo do reator (linha 6), tal como o ponto de descarga (linha 8). O trajeto não é o ideal, pois não permite que exista tempo de contacto suficiente entre a biomassa e o efluente. De facto, o tempo de retenção hidráulica é inferior ao pretendido, tanto pelo problema atrás enunciado, como devido aos caudais lançados diariamente, que excedem a capacidade projetada. Com efeito, a produção de águas residuais, na ordem de 55 m<sup>3</sup>/d (ver subcapítulo 4.2.3), ultrapassa a capacidade de

40 m<sup>3</sup>/d projetada inicialmente. Além de problemas de gordura no topo do reator, eles também estão presentes noutras partes. As gorduras solidificam e acumulam, agravando o problema das zonas hidrodinâmicas mortas ou de estagnação. Foram retirados manualmente vários conglomerados solidificados de gordura do reator, atingindo alguns deles diâmetros superiores ao da tubagem de saída. Atualmente o problema da gordura é intervencionado recorrendo a uma empresa externa que faz a extração da mesma (frequência de cerca 3 meses). Essa gordura, juntamente com a retirada no poço de receção é depois recolhida por uma empresa de produção de farinha de peixe.

Tal como descrito no subcapítulo 4.2.3, o valor de CQO à saída do reator chega por vezes a ser superior ao valor de entrada. Este facto prende-se com o *washout* da biomassa. Do ponto de vista do projeto, a flutuação induzida pelos compostos lipídicos seria uma das mais-valias desta tecnologia, contudo tem falhado na retenção da biomassa. As lamas presentes no reator não apresentam uma atividade biológica estabilizada, caracterizando-se pela elevada presença de material coloidal que nem tem tendência a flutuar nem a sedimentar. Na Figura 22 encontra-se um teste realizado com um cone de Imhoff, utilizado para quantificar os sólidos decantáveis.



**Figura 22** – Teste de sedimentação

A recirculação de efluente no reator, por fluxo ascendente, neste momento encontra-se interrompida devido a um problema na bomba P104. A conduta sofre estrangulamento a jusante da bomba, a pressão aumenta, aquece a tubagem de plástico fazendo com que esta dilate e se desprenda do encaixe da bomba. A água de recirculação é depois lançada para o exterior. Devido a este problema, optou-se por desligar a bomba.

Relativamente à etapa final, existe alguma dificuldade em cumprir os requisitos relativos à CQO e aos SST. Com vista à redução destes parâmetros, colocou-se um filtro gravítico de areia, visível juntamente com um pré-filtro de malha, na Figura 23.

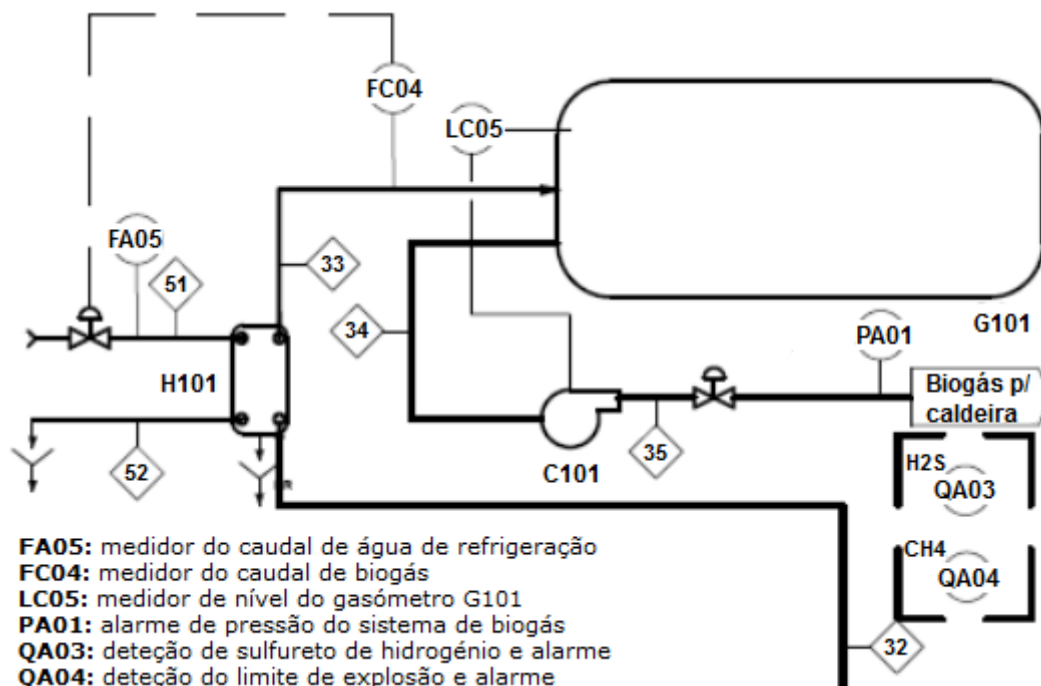


**Figura 23** - Vista exterior e interior do filtro de areia

Presentemente a utilização do filtro não tem sido bem-sucedida, já que colmata muito rapidamente, necessitando de contra lavagens com frequência. Os períodos necessários para as lavagens retiram muito tempo de filtragem, além de que a água em espera para ser filtrada começa a encher o tanque a montante (T104). Concluindo, o filtro não apresenta autonomia suficiente para estas características de efluente.

#### **4.3.3 Sistema de biogás**

O sistema de biogás (Figura 24) é composto pelo permutador (H101), gasómetro (G101) e caldeira. A caldeira nunca foi ativada, não se fazendo o aproveitamento do biogás, pois o processo não está estabilizado. Por outro lado, desconhece-se a qualidade do biogás, sendo necessária para tal uma cromatografia gasosa ou através da utilização de um analisador de gases.



**Figura 24** – Representação esquemática do sistema de biogás

Outra deficiência apontada é a dificuldade da quantificação da produção de biogás, devido à inexistência de um totalizador de caudal no medidor de caudal. Por fim, não existe um *flare* de emergência, para queima do biogás, verificando-se presentemente escape do excedente para a atmosfera.

## **5 Recomendações de melhoramento**

### **5.1 Melhoramento das condições do poço de receção T101**

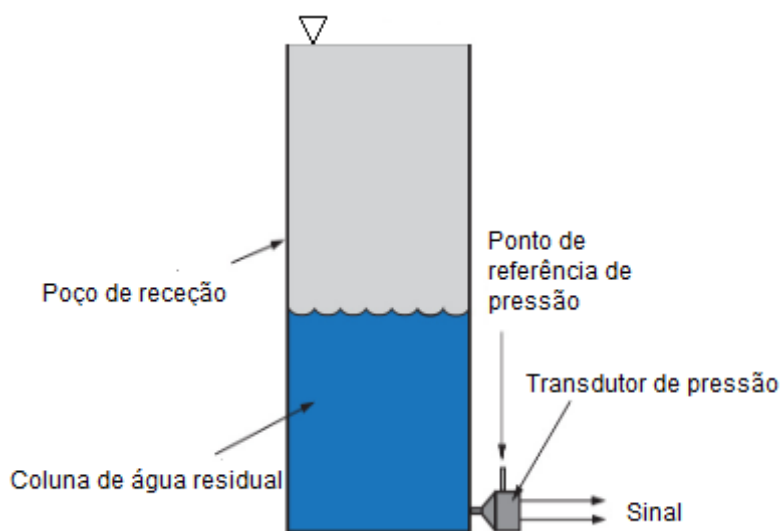
Como pode ser constatada no capítulo 4 a afluência de águas residuais ocorre na ordem de 55 m<sup>3</sup> por dia. A bomba P101 possui uma capacidade de bombagem de 40 m<sup>3</sup>/h o que equivale para um dia útil de laboração uma capacidade de 960 m<sup>3</sup>/d. Este valor indicia uma sobrevalorização da produção de efluentes, mesmo tendo em conta um natural aumento da produção industrial. A escolha deste equipamento pode, no entanto estar limitada devido à natureza particular das suas características, nomeadamente as funções trituradoras. Para fazer face a este problema, será útil a colocação de um variador de frequência para a bomba elevatória.

Outro dos problemas apontados é a medição do caudal. O medidor colocado entre o T102 e o IASB fornece os valores de caudais transmitidos entre estas duas unidades. Com vista uma apuração mais correta dos valores de produção de águas residuais diárias, deveria ser considerada a colocação de um caudalímetro eletromagnético na conduta que liga o T101 e o T102.

A gordura solidificada nas proximidades dos medidores de nível é, tal como enunciado anteriormente, um dos problemas que tem afetado a bomba trituradora. A bomba P101 tem o funcionamento dependente do nível do poço T101. Quando o nível atinge determinado limite, a bomba é ativada de forma a bombear para o tanque de equalização. Neste sentido, torna-se necessária uma medição rigorosa. As gorduras podem ser prejudiciais ao bom funcionamento de alguns tipos de sensor, nomeadamente os sensores por flutuação. Este tipo de sensor é o mais básico e utilizado na medição de nível de líquido. A aplicação nesta situação não é a mais recomendável uma vez que a gordura fica emaranhada no sensor. Por um lado pode fazer com não seja dado o alerta de nível atingido. Por outro, a gordura pode influenciar o peso do indicador de forma ao alerta ser dado antes de atingido o limite. A resolução desta situação deve ser feita assumindo a presença de grandes quantidades de O&G, já que não é expectável que se proceda à remoção destes compostos a montante. Desta forma, os medidores de nível devem ser repensados.

Existem alternativas para a medição do nível do líquido que não são afetadas de forma tão intensa pela presença dos O&G. É o caso dos medidores de nível por medição indireta, em que o nível será obtido através da medição de uma segunda variável. A utilização de sensores sem contacto, como o ultrassónico, é um dos exemplos. Contudo também devem ser tomadas precauções, já que semelhante sistema está instalado no tanque de equalização T102. Nesse caso, reportou-se no início da operação da ETARI, a existência de problemas, decorrentes da acumulação de condensados no sensor. Esta condensação era

provocada pela diferença de temperaturas entre a água residual afluyente mais quente em relação ao ar ambiente. Outra alternativa são os sensores de carga (*load cells*). Podem ser bastante precisos. A altura da coluna de água é induzida através do seu peso. Isso implicaria uma boa caracterização do líquido do reservatório. Pode não ser conveniente se o tanque não puder ser movido, uma vez que pressupõe a instalação na base (exterior do poço). O ideal seria o tanque ao ser projetado já ter em conta formas de acomodar esta tecnologia. Somado aos custos elevados, esta solução poderia não ser a mais recomendável. A escolha pode incidir por um medidor de nível tipo pressão diferencial para tanque aberto (Figura 25). A medição baseia-se na diferença entre a pressão no topo do tanque (pressão atmosférica) e a pressão na base.



**Figura 25** - Medidor de nível tipo pressão diferencial

A desvantagem de muitos destes sensores de medição indireta está relacionada com a dependência da massa volúmica. Caso esta não seja constante, a medição pode tornar-se pouco fiável.

## 5.2 Opções de tratamento preliminar

A presença de sólidos não orgânicos foi descrita como um dos problemas apontados no capítulo anterior. A presença de matéria suspensa não solúvel é comum nas águas residuais com origem nas indústrias de processamento de alimentos e deve ser removida o mais rapidamente possível. A colocação de mecanismos de tratamento preliminar é prática corrente nos sistemas de tratamento de efluentes de unidades de processamento de pescado (Colic et al., 2008). Os métodos normalmente utilizados dividem-se em unidades de gradagem/tamisagem, sistemas de flotação ou sedimentação.

Os mecanismos de remoção básicos como a gradagem e tamisagem atuam fisicamente na água residual, procedendo à remoção dos sólidos mais grosseiros (0,7 mm ou maiores). Os

sólidos com dimensões superiores ao espaçamento entre grades são retidos e posteriormente removidos manualmente ou através de mecanismos automatizados. De entre os mecanismos disponíveis, normalmente na indústria transformadora de peixe opta-se por uma grade inclinada ou tamisador de tambor rotativo (Wang et al., 2006). As grades são estáticas, mas com menos problemas de colmatagem, enquanto que o tamisador de tambor rotativo é funcionalmente mais complexo. Este consiste num tambor que roda ao longo do seu eixo, com a água bruta a ter entrada numa das extremidades do tambor. O caudal filtrado alcança o exterior e os sólidos recolhidos são armazenados na parte superior da estrutura.

A colocação de um sistema de tratamento preliminar não é possível a montante do poço de receção T101, devido a limitações de espaço no interior da unidade fabril, bem como ao facto de a água residual ser transferida por condutas abaixo do nível do solo. Presentemente a melhor alternativa de colocação será num ponto entre o T101 e o T102. Após bombeamento pela bomba P101 o afluente bruto será pré-tratado e deslocar-se-á por gravidade até ao tanque de equalização. A opção pode incidir numa grade com espaçamento de 40 mm, e/ou seguido de um tamisador de tambor rotativo com uma malha de 5 mm, que possui largura suficiente para não reter demasiados SST.

### **5.3 Opções de tratamento primário**

O processo de sedimentação não é só usado no tratamento primário, mas também no tratamento secundário, associado a tratamentos biológicos. Os tanques circulares possuem melhores eficiências, no entanto os retangulares são mais usados em locais que têm limitação de espaço (Wang et al., 2006). O espaço envolvente da ETARI não permite a instalação de uma unidade deste tipo devido a limitações de espaço. Em Muthukumaran e Baskaran (2013) encontra-se descrito a utilização de um tanque de sedimentação de 8,5 m<sup>3</sup> no pré-tratamento de efluentes industriais de uma fábrica de processamento de peixe, com problemas de funcionamento, devido a dimensões insuficientes que permitam um tempo de retenção hidráulico adequado.

No início de operação da fábrica os valores de caudais estavam em linha com os dados de projeto, no entanto devido a um acréscimo da procura, a “A Poveira” aumentou a produção com a criação de uma linha de processamento de atum. Devido a esta nova implementação, a carga orgânica ultrapassa muitas vezes o valor máximo projetado de 740 kg CQO/dia (CQO total) (Biofat Recovery, 2013). Inicialmente o sistema de biogás foi idealizado para funcionar durante 4 horas diárias. A colocação de tratamento primário é uma opção com vista a redução de carga orgânica no reator. Esta redução deve, no entanto permitir que apenas parte da matéria orgânica seja removida, restando carga orgânica suficiente para a rentabilização do tratamento orgânico, através da produção de biogás. Em efluentes com

estas características, a matéria orgânica está presente em parte significativa devido aos O&G. Desta forma a remoção de sólidos suspensos através da sedimentação não se torna aplicável devido às características flutuantes dos compostos lipídicos. Assim, tornando-se mais pertinente a colocação de uma unidade focada na remoção de O&G. Geralmente a remoção de tipo de contaminantes é feita recorrendo à flotação, podendo ser induzida ou natural. Caso as partículas sejam suficientemente grandes para flutuarem e não estejam emulsionadas, a separação gravítica pode ser utilizada. Caso se verifique emulsão, esta pode ser quebrada através do ajuste de pH. A tecnologia de flotação induzida mais difundida é a flotação por ar dissolvido (DAF em inglês – *dissolved air flotation*), que pode ter parte do efluente clarificado usado como corrente reciclada. Em comparação com sistemas de sedimentação, este processo tem custos de investimento inferior, mas possui custos de operação superiores. No tratamento de efluentes da indústria de processamento do peixe, normalmente são operados a pH à volta de 5 com vista a minimização da solubilidade das proteínas no meio (Colic et al., 2008). Existem outras opções comerciais descritas em Rubio et al. (2002) que apresentam algumas variações, entre si. É o caso da flotação por ar induzido, flotação centrífuga ou flotação por azoto induzido (DNF – em inglês – *dissolved nitrogen flotation*).

Uma empresa contactada indicou um modelo de flotador por ar dissolvido com eficiências de remoção entre 50% a 70%. Neste caso, os valores são válidos para uma flotação sem a adição de reagentes químicos, em particular para o processo de coagulação/floculação. A adição de elementos químicos deve ser evitada devido à posterior utilização da gordura como matéria-prima na indústria das farinhas. Caso se verifique que estes valores continuam a ser insuficientes, existe a possibilidade de se optar pela dosagem de agentes floculantes. Neste caso em particular, e como se pretende evitar a adição de reagentes químicos, dá-se a possibilidade da utilização de polímeros orgânicos (ver secção 5.4). A remoção de gordura deve no entanto ser avaliada com cuidado, pois haverá uma diminuição substancial da carga orgânica qualquer que seja o método utilizado. Assumindo uma diminuição na ordem dos 60%, i.e. recorrendo à flotação sem utilização de reagentes floculantes, foram efetuados cálculos presentes na Tabela 9, com vista a determinação da quantidade de biogás produzido.

Segundo a literatura consultada existem indícios de que o valor indicado para os valores de O&G na Tabela 6 sejam demasiados elevados. Tais valores significariam que tendo em conta resultados obtidos para a fração lipídica do efluente, os valores de CQO teriam de ser substancialmente superiores. Devido a este facto, optou-se por extrapolar o valor de O&G com base na equação 8, desenvolvida por Collins e Tenney (1977):

$$CQO = \frac{1,338 \cdot X + 2,678 \cdot Y}{1,8083} \quad (8)$$



Em que:

$X$  = proteínas (mg/L), assumiu-se o valor de  $N_{\text{total}}$  (Tabela 6) x 6,5 (Horwitz, 1965)

$Y$  = óleos e gorduras (mg/L)

**Tabela 9 – Estimativa da produção de biogás no reator IASB**

$Q$ (m <sup>3</sup> /d)	53
CQO entrada (kg CQO/d)	318
O&G entrada (kg/d)	176
Remoção de O&G esperada (%)	60
CQO no reator (kg CQO/d)	162
Remoção de CQO no IASB (%)	75
$Y_{\text{acid}}$ . fator de rendimento biomassa/substrato (g CQO cel/g CQO remov)	0,15 (Chernicharo, 2007)
$Y_{\text{metan}}$ . fator de rendimento biomassa/substrato (g CQO cel/g CQO remov)	0,03 (Chernicharo, 2007)
CQO convertida em biomassa na acidogénese (kg CQO/d)	18,25
CQO convertida em biomassa na metanogénese (kg CQO/d)	3,65
CQO convertida em metano (kg CQO/d)	99,78
$P$ (atm)	1,00
$K$ (g CQO/mole)	64
$R$ (atm·L/mole·°K)	0,08
$T$ (°C)	22,73
$K(t)$ (g CQO/L)	2,63
$V_{\text{biogás}}$ (m <sup>3</sup> /d)	47,34

O valor obtido para a fração de O&G encontra-se em linha com o citado na secção 2.5, quando foi descrito o tratamento de um efluente com elevados teores de O&G. Nesse caso a fração lipídica correspondia a cerca de 50% de CQO, o que se confirma para este caso.

Segundo os cálculos, o volume de biogás teórico produzido será de aproximadamente 47 m<sup>3</sup>/d (assumiu-se 75% de CH<sub>4</sub>, correspondente a  $\approx 38$  m<sup>3</sup>/d). Este valor encontra-se substancialmente abaixo do valor reportado no relatório final *Biofatrecovey* de 200 m<sup>3</sup>/d (Ambisys, 2013) e é insuficiente para justificar a ativação diária da caldeira. Contudo, os cálculos apresentados dizem respeito ao valor de CQO solúvel, sendo que os valores de CQO<sub>total</sub> apresentados em Ambisys (2012) ultrapassam muitas vezes os 20 000 mg/L. Utilizando os valores para a CQO<sub>total</sub> com a fração removida de O&G acima reportada, facilmente se atingem valores diários de produção de biogás de 100 m<sup>3</sup>/d.

## 5.4 Adição de reagentes no reator IASB

Houve uma tentativa de injeção em linha a partir da cuba de doseamento T301 de forma a promover o desenvolvimento flocular dentro do reator. Os agentes floculantes ajudam ao aprisionamento das partículas em suspensão através de interações eletrostáticas e de adsorção. A adição de agentes floculantes químicos não é ideal quando aplicado a efluentes com conteúdos em O&G elevados. Ao contrário de outras partículas, o óleo requer interações hidrofóbicas e, portanto, o tratamento não é eficaz através da utilização dos agentes floculantes mais comuns. Uma categoria de floculantes que pode ter características interessantes é a dos polímeros orgânicos. Os polímeros orgânicos são compostos de elevado peso molecular, de cadeia longa e sinteticamente fabricados, que possuem características aniónicas, catiónicas ou não-iónicas. As concentrações de dosagem de polímeros orgânicos são consideravelmente mais reduzidas que outros agentes floculantes, variando entre 0,1 mg/L e 1,0 mg/L (Carawan e Chambers, 1979). A sua utilização permite o aumento da densidade dos flocos e, por conseguinte, auxilia no processo de sedimentação. Esta interação pode ter um efeito positivo nas partículas de biomassa e AGCL, impedindo o seu arrastamento com a corrente de saída. Adicionalmente, os polímeros orgânicos possuem uma flexibilidade na aplicação devido à elevada quantidade de polímeros disponíveis comercialmente.

## 5.5 Operação intermitente de alimentação

A presença dos AGCL nos reatores anaeróbios, nomeadamente os seus efeitos bactericidas têm sido apontados, como anteriormente referido como um dos principais problemas para a biomassa anaeróbia. No entanto não existem certezas em relação a este facto, visto ter sido sugerido que a flutuação, *washout*, limitações de transporte ou combinações entre ambos, poderem ser os principais causadores da inibição (Long et al., 2012).

A alimentação intermitente da biomassa com efluentes contendo O&G presente num reator anaeróbio tem sido descrita na literatura, como uma das soluções possíveis para contrariar os efeitos inibitórios das elevadas concentrações de O&G. Em Nadais et al. (2011), foram apontados aumentos de 25% na produção de metano quando a alimentação era operada de forma intermitente. Sugeriu-se que esta situação forçava a uma adaptação por parte da biomassa, sendo comprovadas diferenças assinaláveis entre a morfologia da biomassa alimentada de forma contínua e de forma intermitente.

Esta opção pode ser uma alternativa, podendo-se testar e otimizar períodos de paragem dentro das horas de produção, acrescentado as horas pós-laborais em que não se verifica qualquer produção de águas residuais. De momento esta solução não pode ser aplicada, pois não é possível operar o reator em *batch* sem que exista a montante, tanques com capacidades volumétricas para compensar TRH superiores. Tal como referido na secção

4.2.3, o TRH médio é de 1,93 d. Mesmo sem atender a esta solução, um aumento do volume do tanque de equalização T102 é algo que deve ser considerado, devido aos já assinalados caudais que rondam os 55 m<sup>3</sup>/d. Estes caudais irão muito provavelmente ser superiores, assim que o plano de expansão da “A Poveira” seja executado.



## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos Realizados

Finalizado o trabalho, reconhece-se a execução dos dois principais objetivos, sendo estes a avaliação do processo de tratamento anaeróbio e a elaboração de recomendações. Do ponto de vista dos objetivos secundários, que constituíam a revisão bibliográfica e o levantamento técnico da instalação de tratamento de efluentes, podem igualmente considerar-se realizados.

Relativamente ao tratamento, a sua ação encontra-se bastante limitada devido a problemas causados pelos O&G. Esta problemática afeta não só o reator, como praticamente todos os elementos da ETARI.

A subvalorização dos caudais de produção de águas residuais, face ao caudal de projeto de 40 m<sup>3</sup>/d, é outro dos problemas detetados o que pode ter afetado a estabilidade do processo. Relativamente à caracterização química, não foram encontrados indícios claros de deficiências nutricionais, nem de parâmetros fora do controlo como o pH ou a temperatura. O reator durante o período de monitorização operou a uma temperatura entre 18,4 °C e 25,5 °C, com cargas orgânicas entre 1,7 e 4,7 kg CQO/(m<sup>3</sup>·d). O tempo de retenção hidráulico (TRH) variou entre 1,28 e 3 d. A remoção de CQO atingiu um máximo de 63%, contudo durante grande parte do período de monitorização verificaram-se fenómenos de *washout* que contribuíram para valores de remoção de CQO insatisfatórios. Um teste de sedimentação revelou que as lamas apresentam compostos coloidais que não têm tendência nem a flutuar nem a sedimentar, o que contraria o propósito do reator IASB. Por outro lado, a concentração de sólidos suspensos sofreu uma diminuição assinalável, descendo de valores acima de 8000 mg/L para menos de 1000 mg/L.

### 6.2 Limitações e Trabalho Futuro

O tratamento de efluentes contendo elevados O&G constitui um dos grandes desafios dos tratamentos biológicos. O tratamento direto destes compostos é uma preposição inovadora, e teoricamente vantajosa face a outros substratos. Apesar de à escala laboratorial terem sido alcançados resultados promissores, a transição para um projeto de maior dimensão a nível industrial não tem sido bem sucedida, como se pôde aferir ao longo do trabalho. A dificuldade é incrementada pelo facto do sistema IASB ser o primeiro do género a ser implementado a nível industrial, daí a falta de referências que possam auxiliar na resolução dos problemas encontrados.

Estudos posteriores, tanto à escala laboratorial, como industrial, que permitam investigar diferenças de tratamento entre os vários reatores de diferentes sistemas, otimização de cargas orgânicas, temperaturas, tempos de retenção e configurações distintas no interior dos reatores, poderão dar no futuro novas oportunidades para melhorar o tratamento.

Em consequência e face a necessidades imediatas de redução de cargas orgânicas, em especial a fração de O&G, devem ser tomadas medidas. Neste tipo de indústria, a adoção de mecanismos de pré-tratamento que permitam a remoção de óleos e gorduras é comum. É nesse sentido que está prevista a instalação de uma unidade desse género. A sua ação irá com certeza aliviar as unidades a jusante. Contudo, a remoção parcial de carga orgânica pode não ser suficiente, daí que mais ações devam ser tomadas. Estas podem incluir o aumento do volume do tanque de equalização e/ou diferentes estratégias de alimentação do reator que permitam um crescimento adequado dos organismos anaeróbios e a mineralização completa dos poluentes.

## 7 Referências bibliográficas

- Abbasi, T., e Tauseef, S. (2012). *Biogas energy*. New York: Springer.
- Achour, M., Khelifi, O., Bouazizi, I., e Hamdi, M. (2000). *Design of an integrated bioprocess for the treatment of tuna processing liquid effluents*. Process Biochem. 35, 1013–1017.
- Alexander, M. (1977). *Advances in microbial ecology*. New York: Plenum Press.
- Alexandre, V. M. F., Valente, A. M., Cammarota, M. C., e Freire, D. M. G. (2011). *Performance of anaerobic bioreactor treating fish-processing plant wastewater pre-hydrolyzed with a solid enzyme pool*. Renewable Energy 36, 3439e3444.
- Alves, M. M. (1998). *Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo*. Tese de Doutorado, Universidade do Minho.
- Alves, M.-M., Pereira, M.-A., Sousa, D.-Z., Cavaleiro, A.-J., Picavet, M., Smidt, H., e Stams, A.-J.-M. (2009). *Waste lipids to energy: how to optimize methane production from long-chain fatty acids (LCFA)*. Microbial Biotechnology 2(5), 538–550.
- Alves, T. (2014). *Wastewater characterization and monitoring and troubleshooting of an IASB reactor at a Fish-Canning Plant*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, FEUP. Porto.
- Ambisys (2012). *Manual de Operação e Manutenção*. Unidade de Tratamento de Águas Residuais d' "A Poveira".
- Anderson G., Donnelly, T., e McKeown, K. (1982). *Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewaters*. Process Biochem 17:28–32.
- Azad S., Vikineswary S., Ramachandran K., e Chong V. (2001). *Growth and production of biomass of Rhodovulum sulfidophilum in sardine processing wastewater*. Lett Appl Microbiol 33:264–268. doi:10.1046/j.1472-765X.2001.00993.x
- Biofat recovery (2013). *Relatório sobre o Progresso do Arranque*. Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais de "A Poveira".
- Carawan, R., e Chambers, J. (1979). *Spinoff on seafood water and wastewater management*. Raleigh, N.C.: North Carolina Agricultural Extension Service.
- Carawan, R. E. (1991). *Processing plant waste management guidelines for aquaticfishery products*. Processing plant waste management guidelines. Seafood and the Environment. Pollution Prevention Short Course.
- Chernicharo, C. (2007). *Anaerobic Reactors* (Vol. 4). London: IWA Pub.
- Chowdhury, P., Viraraghavan, T., e Srinivasan, A. (2010). *Biological treatment processes for fish processing wastewater--a review*. Bioresour Technol 101(2): 439-449.

- Colic, M. Morse, W., Hicks, J., Lechter, A., e Miller, J. D. (2008). *A Case Study of Fish Processing Plant Wastewater Treatment*. Water Practice, Volume 2, Number 2. 1-11(11).
- Collins, J., e Tenney, R. D. (1977). *Fishery waste effluents: a suggested system for determining and calculating pollutant parameters*. Fishery Bulletin: Vol.75, no. 2.
- Dereli, R. K., Ersahin, M. E., Ozgun, H., Ozturk, I., Jeison, D., van der Zee, F., e van Lier, J. B., (2012). *Potentials of anaerobic membrane bioreactors to overcome treatment limitations induced by industrial wastewaters*. Bioresour. Technol. 122, 160–170.
- Economopoulos, A. P. (1993). *Assessment of Sources of Air Water and Land Pollution. A Guide to Rapid Source Inventory Techniques and Their Use in Formulating Environmental Control Strategies*. Part One: Rapid Inventory Techniques in Environmental Pollution. Geneva: WHO.
- FAO (2014). *The state of world fisheries and aquaculture*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Fukuzaki S., Nishio N., Shobayoshi M., e Nagai S. (1990). *Inhibition of fermentation of propionate by hydrogen, acetate and propionate*. Appl Environ Microbiol 56:719–723.
- Gonçalves, R. (2013). *Especial Conservas e Enlatados - Análise Marktest*. HiperSuper, Jornal de Negócios para Profissionais da Distribuição e Produção.
- González, J. F. (1996). *Wastewater treatment in the fishery industry*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Grady, C., Daigger, G., e Lim, H. (1999). *Biological wastewater treatment* (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.
- Gray, N. (2004). *Biology of wastewater treatment* (2nd ed., Vol. 4). London: Imperial College Press.
- Gruger, E., e Stansby, M. (1967). *Fatty acid composition of fish oils*. Washington: U.S. Dept. of the Interior Fish and Wildlife Service Bureau of Commercial Fisheries.
- Hickey, R. F., Wu, W. -M., Veiga, M. C. e Jones, R. (1991). *Start-up, operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems*. Wat. Sci. Technol., 24:8, 207-255.
- Horwitz, W. (1965). *Official methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists*. 10th ed. Association of Official Agricultural Chemists, Wash., D.C., XX+ 957 p.
- IEA (2001). *Biogas and More!. Systems and Markets Overview of Anaerobic digestion*. International Energy Agency (IEA).
- Instituto Nacional de Estatística, I. (2014). *Estatísticas da Pesca 2013*. Lisboa: Instituto Nacional de Estatística, I.P.



- Iza, J., Colleran, E., París, J. M., e Wu, W. -M. (1991). *International workshop on anaerobic treatment technology for municipal and industrial wastewaters: summary paper*. Water Sci. Technol., 24:8, 1-16.
- Jeris, J. e McCarty, P. L. (1965). *The biochemistry of methane fermentation using C14 tracers*. J. Wat. Pollut. Control Fed. 37:143-148.
- Khemkhao M., Nuntakumjorn B., Techkarnjanaruk S., e Phalakorkule C. (2012). *Comparative mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of palm oil mill effluent using upflow anaerobic sludge blanket*. Water Environ Res July; 84 (No. 7):577e87.
- Lefebvre, O., e Moletta, R. (2006). *Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review*. Water Res. 40, 3671–3682.
- Lettinga G., Van Velsen A. F. M., Hobma S. W., De Zeeuw W. e Klapwijk A. (1980). *Use of upflow sludge blanket (UASB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment*. Biotechnol. Bioeng. 22, 699-734.
- Long, J. H., Aziz, T. N., de los Reyes III, F. L., e Ducoste, J. J. (2012). *Anaerobic Co-Digestion of Fat, Oil, and Grease (FOG): A Review of Gas Production and Process Limitation*. Process Safety and Environmental Protection , 90(3), 231–245.
- Mackie, R. I., White, B. A., e Bryant, M. P. (1991). *Lipid metabolism in anaerobic ecosystems*. Crit Rev Microbiol 17: 449-479.
- McCarty, P. L., e Smith, D. P. (1964). *Anaerobic waste treatment fundamentals, Part III: toxic materials and their control*. Public Works.
- Mosquera-Corral, A., Sanchez, M., Campos, J. L., Mendez, R., Lema, J. M. (2001). *Simultaneous methanogenesis and denitrification of pretreated effluents from a fish canning industry*. Water Research 35(2): 411-418.
- Muthukumaran, S., e Baskaran, K. (2013). *Organic and nutrient reduction in a fish processing facility – A case study*. International Biodeterioration & Biodegradation 85: 563-570.
- NovaTec Consultants Inc., e EVS Consultants (1994). *Wastewater characterization of fish processing plant effluents*. Technical Report Series. New Westminster, B.C., FREMP Water Quality/Waste Management Committee.
- Olga, C. P. P. (2007). *Sistemas Inteligentes para Monitorização e Controlo de Processos Integrados de Tratamento Biológico de Efluentes*. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho.
- Omil, F., Mendez, R., e Lema, J. M. (1995). *Anaerobic treatment of saline wastewaters under high sulphide and ammonia content*. Bioresource Technol. 54(3), 269–278.
- Palenzuela-Rollon, A., Zeeman, G., Lubberding, H. J., Lettinga, G., e Alaerts, G.J., 2002. *Treatment of fish processing wastewater in a one- or two-step upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor*. Water Sci. Technol. 45 (10), 207–212.

- Picavet, A. e Alves, M. (2013). *Inverted Anaerobic Sludge Blanket reactor: background, history and development*. Ambisys SA. Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre of Biological Engineering, Universidade do Minho.
- Prasertsan, P., Jung, S., e Buckle, K. A. (1994). *Anaerobic filter treatment of fishery wastewater*. World J. Microbiol. Biotechnol. 10, 11–13.
- Punal, A., e Lema, J.M., 1999. *Anaerobic treatment of wastewater from a fish-canning factory in a full-scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor*. Water Sci. Technol. 40 (8), 57–62.
- Nadais H., Barbosa M., Capela I., Arroja L., Ramos C. G., Grilo A., et al. (2011). *Enhancing wastewater degradation and biogas production by intermittent operation of UASB reactors*. Energy April, 2011;36(No. 4):2164e8.
- Rapport J., Zhang R., Jenkins B. M., e Williams R. B. (2008). *Current anaerobic digestion technologies used for treatment of municipal organic solid waste*. Contractor Report to the California Integrated Waste Management Board, Department of Biological and Agricultural Engineering, University of California, Davis, CA.
- Rinzema A., Boone M., Van Knippenberg, K., e Lettinga, G. (1994). *Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion*. Wat. Environ. Res., 66:1, 40–49.
- Rollon, A. P. (1999). *Anaerobic Digestion of Fish Processing Wastewater with Special Emphasis on Hydrolysis of Suspended Solids*. Tese de Doutorado. Wageningen Agricultural University, International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering Doctor. Rotterdam, Netherlands.
- Sousa, D. Z. (2006). *Ecology and physiology of anaerobic microbial communities that degrade long chain fatty acids*. Tese de Doutorado. Universidade do Minho.
- Van Lier, J., Sanz Martin, L., e Lettinga, G., (1990). *Effect of short term temperature increase on the performance of a mesophilic UASB reactor*. Water Sci Technol;22(No. 9):183e90.
- Wang, L., Hung, Y., Lo, H., e Yapijakis, C. (2006). *Seafood Processing Wastewater Treatment*. In Waste treatment in the food processing industry. Boca Raton, Fla.: Taylor & Francis.
- Weng, C., e Jeris, J.-S. (1976). *Biochemical mechanisms in methane fermentation of glutamic and oleic acids*. Water Res 10, 9–18.
- Weng, C., e Jeris, J.-S. (1976). *Biochemical mechanisms in methane fermentation of glutamic and oleic acids*. Water Res 10, 9–18.
- World Bank Group (2007). *International Finance Corporation Environmental, Health and Safety Guidelines for Fish Processing*. Washington, DC: World Bank Group.

- Zeikus, J. G. (1980). *Microbial populations in digesters*. In: Anaerobic Digestion. D.A. Stafford, B.I. Wheatley and D.E. Hughes (eds.), Applied Science Publishers, London, 61-89.
- Zhang, Y., Yan, L., Chi, L., Long, X., Mei, Z., e Zhang, Z. (2008). *Startup and operation of anaerobic EGSB reactor treating palm oil mill effluent*. J. Environ. Sci. China 20, 658–663.
- Zoom, Diário de Notícias. (2014). *Indústria De Conservas De Peixe*. Edição de Dezembro.
- Ambisys (2013). *Final Report: Biofatrecovey Contract ECO/10/277385/SI2.600479*. [Consultado em 16/01/2015]. Disponível na Internet <http://89.152.245.33/dotnetnuke/LinkClick.aspx?fileticket=6QqhzgspOzE%3D&tabid=1218&language=pt-PT>







## Anexo 2    Imagens captadas na ETARI



**Figura 27** – Camada compacta de gordura no poço de receção T101





## Anexo 3 Procedimento para análise de CQO

1.14555.0001

7.75120.0003-600155511 msp.

August 2013

Spectroquant®  
COD Cell Test

COD

USEPA approved for wastewater

### 1. Definition

The COD (chemical oxygen demand) expresses the amount of oxygen originating from potassium dichromate that reacts with the oxidizable substances contained in 1 l of water under the working conditions of the specified procedure.

1 mol  $K_2Cr_2O_7$  is equivalent to 1.5 mol  $O_2$   
Results are expressed as mg/l COD (= mg/l  $O_2$ )

### 2. Method

The water sample is oxidized with a hot sulfuric solution of potassium dichromate, with silver sulfate as the catalyst. Chloride is masked with mercury sulfate. The concentration of green  $Cr^{3+}$  ions is then determined photometrically. The method corresponds to DIN ISO 15705 and is analogous to EPA 410.4, APHA 5220 D, and ASTM D1252-06 B.

### 3. Measuring range and number of determinations

Measuring range	Number of determinations
500 - 10 000 mg/l COD	25

For programming data for selected photometers / spectrophotometers see [www.service-test-kits.com](http://www.service-test-kits.com).

### 4. Applications

This test measures organic and inorganic compounds oxidizable by dichromate. Exceptions: some heterocyclic compounds (e.g. pyridine), quaternary nitrogen compounds, and readily volatile hydrocarbons.

**Sample material:**  
In-process controls  
Wastewater

### 5. Influence of foreign substances

This was checked in solutions with a COD of 5000 mg/l. The determination is not yet interfered with up to the concentrations of foreign substances given in the table.

Concentrations of foreign substances in mg/l or %			
Cl <sup>-</sup>	5000	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10
Cr <sup>3+</sup>	25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	NaNO <sub>3</sub>	10 %
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	25	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 %
		Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10 %

### 6. Reagents and auxiliaries

Please note the warnings on the packaging materials!

**Store the pack protected from light!**  
The test reagents are stable up to the date stated on the pack when stored closed at +15 to +25 °C.

**Package contents:**  
25 reaction cells  
1 sheet of round stickers for numbering the cells

**Other reagents and accessories:**  
MQuant™ Chloride Test, Cat. No. 110079, measuring range 500 - >3000 mg/l Cl<sup>-</sup>  
Spectroquant® CombiCheck 70, Cat. No. 114689  
COD standard solution CRM, 1000 mg/l COD, Cat. No. 125032  
COD standard solution CRM, 2000 mg/l COD, Cat. No. 125033  
COD standard solution CRM, 8000 mg/l COD, Cat. No. 125034  
Pipette for a pipetting volume of 1.0 ml  
Thermoreactor

### 7. Preparation

- Analyze immediately after sampling.
- Homogenize the samples.
- Check the chloride content with the MQuant™ Chloride Test. Samples containing more than 5000 mg/l Cl<sup>-</sup> must be diluted with distilled water prior to determining the COD.

### 8. Procedure

Suspend the bottom sediment in the reaction cell by swirling.

Pretreated sample	1.0 ml	Carefully allow to run from the pipette down the inside of the tilted reaction cell onto the reagent (Wear eye protection! The cell becomes hot!).
-------------------	--------	--

Tightly attach the screw cap to the cell.  
**In all subsequent steps the cell must be held only by the screw cap!**  
Vigorously mix the contents of the cell.

Heat the cell at 148 °C in the preheated thermoreactor for 120 min.  
Remove the hot cell from the thermoreactor and allow to cool in a test-tube rack.  
**Do not cool with cold water!**  
Wait 10 min, swirl the cell, and return to the rack for complete cooling to room temperature (cooling time at least 30 min).  
Measure in the photometer.

### Notes on the measurement:

- For photometric measurement the cells must be clean. Wipe, if necessary, with a clean dry cloth.
- Measurement of turbid solutions yields false-high readings.
- The measurement value remains stable over a long term.

### 9. Analytical quality assurance

recommended before each measurement series  
To check the photometric measurement system (test reagent, measurement device, handling) and the mode of working, the COD standard solutions CRM, 1000 mg/l COD (Cat. No. 125032), 2000 mg/l COD (Cat. No. 125033), and 8000 mg/l COD (Cat. No. 125034) or Spectroquant® CombiCheck 70 can be used. Besides a standard solution with 5000 mg/l COD, CombiCheck 70 also contains an addition solution for determining sample-dependent interferences (matrix effects).  
Additional notes see under [www.qa-test-kits.com](http://www.qa-test-kits.com).

**Characteristic quality data:**  
In the production control, the following data were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51:

Standard deviation of the method (mg/l COD)	± 32.0
Coefficient of variation of the method (%)	± 0.59
Confidence interval (mg/l COD)	± 75
Number of lots	45

### Characteristic data of the procedure:

Sensitivity: Absorbance 0.010 A corresponds to (mg/l COD)	46
Accuracy of a measurement value (mg/l COD)	max. ± 144

For quality and batch certificates for test kits see the website.

### 10. Note

The test reagents must not be run off with the wastewater!  
Information on disposal can be obtained at [www.disposal-test-kits.com](http://www.disposal-test-kits.com).

Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany.  
Tel. +49(0)6151 72-2440  
[www.analytical-test-kits.com](http://www.analytical-test-kits.com)  
EMD Millipore Corporation, 290 Concord Road,  
Billerica, MA 01821, USA, Tel. +1-978-715-4321

M